

T H È S E

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

P A R

Alain DUBERTRET

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :

**Contribution à l'étude des solutions solides
titane alpha-oxygène
et zirconium alpha-oxygène**

Soutenue le 22 avril 1970 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON

Président

J. WYART

J. TALBOT

P. LEHR

} Examinateurs

T H È S E
DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

P A R

Alain DUBERTRET

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :

**Contribution à l'étude des solutions solides
titane alpha-oxygène
et zirconium alpha-oxygène**

Soutenue le 22 avril 1970 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON

Président

J. WYART

J. TALBOT

P. LEHR

}
Examineurs



Nous prions M. le Professeur Georges CHAUDRON, membre de l'Institut, directeur honoraire du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, de bien vouloir agréer l'expression de notre profonde et respectueuse gratitude pour l'orientation qu'il a donnée à nos travaux et pour l'intérêt constant qu'il a porté à nos recherches.

Nous adressons nos remerciements respectueux à M. le Professeur André MICHEL, directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, qui nous a fait l'honneur de nous accueillir et qui n'a cessé de nous accorder sa bienveillance.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à M. le Professeur Jean WYART, membre de l'Institut, et M. le Professeur Jean TALBOT, directeur adjoint de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail et de faire partie de notre jury.

M. Pierre LEHR, directeur de Recherche au C.N.R.S., a assuré la direction de cette recherche. Nous le prions de trouver ici l'expression de notre gratitude pour l'aide constante et les précieuses suggestions qu'il nous a fournies au cours de ce travail.

Nous prions la Direction de la Société d'Electrochimie et d'Electrometallurgie des Aciéries Electriques d'Ugine d'agréer l'expression de notre reconnaissance pour l'aide matérielle qu'elle nous a apportée.

Il nous est agréable de remercier ici tous nos collègues et amis du laboratoire de Vitry qui eurent à cœur de faciliter notre tâche. Notre gratitude s'adresse tout particulièrement à M. Jean DEBUIGNE pour son amicale et fructueuse collaboration, ainsi qu'à M. Jean-Claude GILLES qui a su par ses conseils patients nous faire prendre goût au domaine ardu de la cristallographie, et également à Mlle Annick QUIVY dont nous avons apprécié l'aide efficace et le dévouement constant.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550212_0053

A MA FEMME

A MES PARENTS

A TOUTE MA FAMILLE

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DU DOMAINE DES SOLUTIONS SOLIDES DE L'OXYGENE DANS LE TITANE α ET LE ZIRCONIUM α DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE TITANE-OXYGENE ET ZIRCONIUM-OXYGENE.

- I. — Présentation des diagrammes d'équilibre titane-oxygène et zirconium-oxygène.
- II. — Elaboration des alliages homogènes titane-oxygène et zirconium-oxygène.
- III. — Etude structurale des alliages homogènes titane-oxygène et zirconium-oxygène.

CHAPITRE II

DESCRIPTION CRISTALLOGRAPHIQUE ET COMPARAISON DES SURSTRUCTURES ZIRCONIUM α -OXYGENE ET TITANE α -OXYGENE.

- I. — Considérations générales.
- II. — Surstructures titane-oxygène.
- III. — Surstructures zirconium-oxygène.
- IV. — Comparaison des surstructures titane-oxygène et zirconium-oxygène.

CHAPITRE III

CARACTERISTIQUES MECANQUES DES SOLUTIONS SOLIDES HOMOGENES TITANE α -OXYGENE ET ZIRCONIUM α -OXYGENE.

- I. — Etude de la fragilité des alliages titane α -oxygène et zirconium α -oxygène.
- II. — Variation de la microdureté des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène.
- III. — Conclusion.

CHAPITRE IV

ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES ZIRCONIUM α -OXYGENE FORMEES AU COURS DE L'OXYDATION DU ZIRCONIUM ET DE LA DIFFUSION DE L'OXYGENE A TRAVERS CES SOLUTIONS SOLIDES.

- I. — Rappel sur le phénomène d'oxydation du zirconium.
- II. — Etude structurale des solutions solides zirconium α -oxygène de la zone α .
- III. — Etude du gradient de concentration de l'oxygène dans la zone α .
- VI. — Conclusion.

CONCLUSIONS GENERALES.

BIBLIOGRAPHIE.

Contribution à l'étude des solutions solides titane alpha-oxygène et zirconium alpha-oxygène

par Alain DUBERTRET

Introduction

En raison d'un ensemble de propriétés physico-chimiques très particulières, le titane et le zirconium sont des métaux d'une grande importance technologique dans le monde actuel, ce qui justifie l'intérêt qu'on leur porte.

Le titane possède une faible densité ($\rho = 4,505 \text{ g/cm}^3$), ainsi qu'un point de fusion élevé ($T_f = 1668 \text{ }^\circ\text{C}$). Il entre donc comme élément de base dans toute une série d'alliages légers à résistance mécanique élevée à haute température, utilisés dans le domaine de l'aérospatiale. Par ailleurs, le titane présente une excellente tenue à la corrosion par les liquides. De ce fait, c'est un matériau de construction particulièrement bien adapté aux conditions d'utilisation sévères, utilisé notamment pour la réalisation de certains éléments d'usines chimiques, ainsi que dans les constructions marines et sous-marines.

Le zirconium possède une faible section de capture des neutrons thermiques. De plus, il présente une bonne tenue mécanique à chaud, ainsi qu'une résistance convenable à la corrosion. C'est donc un matériau de choix pour le gainage des éléments combustibles des réacteurs nucléaires.

Toutefois, l'élaboration, l'usinage et l'utilisation du titane et du zirconium se heurtent à une difficulté provenant d'une propriété chimique commune : leur grande réactivité dès les températures de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ avec les gaz. Ces réactions sont d'autant plus catastrophiques que, dans le cas du titane et du zirconium, elles ne se traduisent pas seulement par la formation de composés à la surface du métal, mais également par une dissolution du gaz dans le réseau métallique sous-jacent. Or, le titane et le zirconium sont considérablement fragilisés par cette pénétration de gaz dans leur réseau et deviennent inutilisables si une telle réaction a lieu.

Une connaissance précise du mécanisme de ces réactions du titane et du zirconium avec les gaz serait très précieuse. Elle devrait permettre d'éviter une pollution de ces métaux en adaptant au mieux leurs conditions d'élaboration, d'usinage et d'utilisation. Elle devrait également être susceptible d'éclairer sur la nature d'éléments alliants qui minimiseraient ces réactions.

* Chargé de Recherche au CNRS. Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du CNRS, 15, rue Georges-Urbair 94-Vitry-sur-Seine.

Or, le problème de la réaction d'un gaz élémentaire avec un métal se traite comme celui de la formation d'un alliage binaire. Les phases qui apparaissent au cours d'une telle réaction sont contrôlées par leur enthalpie libre, et pour autant qu'il ne se forme pas de phase métastable, ce sont celles qui figurent sur le diagramme d'équilibre du métal avec le gaz. Lors de la corrosion du métal par le gaz, c'est à travers ces différentes phases, si toutefois elles sont toutes présentes ou s'il ne se forme pas de phase métastable, que le gaz devra diffuser pour atteindre le métal. Il apparaît donc que l'étude de la corrosion d'un métal par un gaz élémentaire est étroitement liée à l'étude du diagramme d'équilibre métal-gaz et de la nature des phases qui sont représentées sur ce diagramme.

Le but de notre thèse était d'apporter une contribution à l'étude des diagrammes d'équilibre titane-oxygène et zirconium-oxygène susceptible de fournir des éclaircissements quant aux mécanismes réactionnels du titane et du zirconium avec l'oxygène.

De tous les gaz susceptibles de réagir avec le titane et le zirconium, l'oxygène est le plus répandu dans la nature et l'un des plus réactifs vis-à-vis de ces métaux. C'est dire l'importance pratique du problème de l'oxydation du titane et du zirconium et de celui de leur protection contre cette oxydation. Ce sujet a fait l'objet de très nombreuses études, mais il reste cependant bien des points qui ne sont pas résolus.

Au cours de l'oxydation de ces métaux, outre la formation d'oxyde à la surface du métal (ou de plusieurs oxydes dans le cas du titane dans certaines conditions) il se produit une dissolution importante d'oxygène dans le réseau métallique sous-jacent. La diffusion de l'oxygène à travers ces solutions solides formées par la dissolution de l'oxygène dans le réseau métallique joue un rôle notable dans le mécanisme global de l'oxydation du titane et du zirconium. C'est ce dernier point qui a plus particulièrement retenu notre attention.

Pour cela, nous avons été amené à entreprendre une étude complémentaire des diagrammes d'équilibre titane-oxygène et zirconium-oxygène, portant essentiellement sur le domaine des solutions solides de l'oxygène dans le titane α et le zirconium α . Or, ces solutions solides qui sont du type interstitiel, sont également les plus étendues que l'on connaisse. Nous avons donc l'occasion d'étudier le comportement d'un interstitiel dans un très large domaine de concentration.

Il nous a paru intéressant de faire une étude comparative de la formation de ces solutions solides titane α -oxygène et zirconium α -oxygène. En effet, en raison de leur appartenance commune à la colonne IV A de la classification périodique, le titane et le zirconium présentent bien des similitudes. Les analogies et les différences de comportement de ces deux métaux vis-à-vis d'un même phénomène étaient donc susceptibles de nous éclairer quant au mécanisme de ce phénomène.

C'est pourquoi le travail que nous présentons consiste en une contribution à l'étude des solutions solides titane α -oxygène et zirconium α -oxygène.

Notre premier objectif a été de compléter les connaissances actuelles des diagrammes d'équilibre titane-oxygène et zirconium-oxygène en reprenant l'étude du domaine des solutions solides de l'oxygène dans le titane α et le zirconium α . Le *chapitre I* sera consacré à l'exposé de ce travail. Nous présenterons tout d'abord l'essentiel des connaissances déjà acquises concernant les diagrammes d'équilibre titane-oxygène et zirconium-oxygène. Puis nous décrirons les méthodes que nous avons employées pour élaborer les alliages homogènes titane-oxygène et zirconium-oxygène nécessaires à notre étude. Enfin, nous exposerons les travaux que nous avons effectués sur ces alliages. Nous montrerons notamment que les solutions solides de l'oxygène dans le titane α et le zirconium α sont caractérisées par l'existence de surstructures titane-oxygène et zirconium-oxygène.

Les surstructures que nous avons mises en évidence dans les solutions solides de l'oxygène dans le titane α et le zirconium α résultent d'une distribution ordonnée des atomes d'oxygène dans les sites interstitiels octaédriques de la structure hexagonale compacte du réseau métallique. En fonction du nombre de ces sites occupés par l'oxygène et de leurs positions relatives, on est conduit à envisager l'existence d'une grande variété de surstructures titane-oxygène et zirconium-oxygène. Dans le *chapitre II*, nous décrirons et comparerons la nature cristallographique des surstructures que nous avons observées. Ce travail nous a permis plus particulièrement de mettre en évidence une ionisation partielle de la liaison métal-oxygène au sein de ces solutions solides.

Nous avons cherché une propriété physique des solutions solides de l'oxygène dans le titane α et le zirconium α sensible aux phénomènes d'ordre et qui nous permettait de suivre l'apparition des surstructures titane-oxygène et zirconium-oxygène. Notre recherche s'est orientée vers les caractéristiques mécaniques de ces solutions solides et nous en exposerons les résultats dans le *chapitre III*. Nous verrons en premier lieu que ces solutions solides sont fragiles et nous donnerons une analyse de la nature de cette fragilité. En raison de cette fragilité, le seul essai mécanique que nous pouvions pratiquer sur ces alliages était la dureté. Nous présenterons en second lieu les variations de la microdureté en fonction de leur teneur en oxygène pour des alliages ayant subi différents traitements thermiques. Nous verrons que ces variations ne sont pas linéaires mais que, bien au contraire, elles présentent des paliers et des minimums en relation directe avec l'existence de surstructures.

Au cours de l'oxydation du zirconium, il se produit en même temps que l'édification d'un film superficiel de zircone, une dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent. Ainsi se crée dans le métal une zone de diffusion de l'oxygène présentant un gradient de concentration et dont la concentration à l'interface métal-oxyde est égale à la solubilité maximale de l'oxygène dans le zirconium α , soit 29 atomes %. Les divers résultats que nous avons exposés au cours des chapitres précédents seront utilisés pour présenter dans le *chapitre IV* une étude de cette zone α de diffusion de l'oxygène dans le zirconium massif oxydé. Nous mettrons en évidence l'existence d'une distribution ordonnée des atomes d'oxygène dans la zone de diffusion voisine de l'interface métal-oxyde. L'analyse du profil de microdureté, établi dans cette zone de diffusion, nous permettra de montrer que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α est indépendant de la concentration en cet élément et de la présence de surstructures.

Le plan d'exposition de notre thèse sera donc le suivant :

CHAPITRE I : Etude du domaine des solutions solides de l'oxygène dans le titane α et le zirconium α des diagrammes d'équilibre titane-oxygène et zirconium-oxygène.

CHAPITRE II : Description cristallographique et comparaison des surstructures titane α -oxygène et zirconium α -oxygène.

CHAPITRE III : Caractéristiques mécaniques des solutions solides homogènes titane α -oxygène et zirconium α -oxygène.

CHAPITRE IV : Etude des solutions solides zirconium α -oxygène formées au cours de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène à travers ces solutions solides.

CHAPITRE PREMIER

Etude du domaine des solutions solides de l'oxygène dans le titane α et le zirconium α des diagrammes d'équilibre titane-oxygène et zirconium-oxygène

Dans ce chapitre nous nous proposons de faire une étude complémentaire des systèmes titane-oxygène et zirconium-oxygène en nous intéressant plus particulièrement au domaine des solutions solides de l'oxygène dans le titane α et le zirconium α .

Nous présenterons tout d'abord les diagrammes d'équilibre titane-oxygène et zir-

conium-oxygène tels qu'ils figurent dans la bibliographie.

Puis nous décrirons les méthodes d'élaboration des alliages que nous avons préparés

Enfin, nous exposerons les travaux que nous avons effectués sur ces alliages.

1. — PRÉSENTATION DES DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE TITANE-OXYGÈNE ET ZIRCONIUM-OXYGÈNE

1) Diagramme d'équilibre titane-oxygène

Les premières investigations du système titane-oxygène sont dues à Ehrlich¹ et datent de 1939. Toutefois, il faut attendre le travail de Bumps, Kessler et Hansen² pour que paraisse en 1953 une étude systématique du diagramme d'équilibre titane-oxygène qui constitue encore de nos jours la base de nos

Le diagramme d'équilibre titane-oxygène que nous présentons (fig. 1) est celui qui a été publié par McQuillan et McQuillan⁴ d'après les travaux de Bumps, Kessler et Hansen².

2) Diagramme d'équilibre zirconium-oxygène

Le système zirconium-oxygène a fait d'emblée l'objet d'une étude complète entreprise par Domagala et McPherson⁵ et qui a paru en 1954. Par la suite, peu d'autres recherches ont été consacrées à l'étude de ce système. Citons les travaux de Gebhardt, Seghezzi et Dürrschnabel⁶ (1961), ainsi que ceux de Ruh et Garrett⁷ (1967) qui apportent quelques mo-

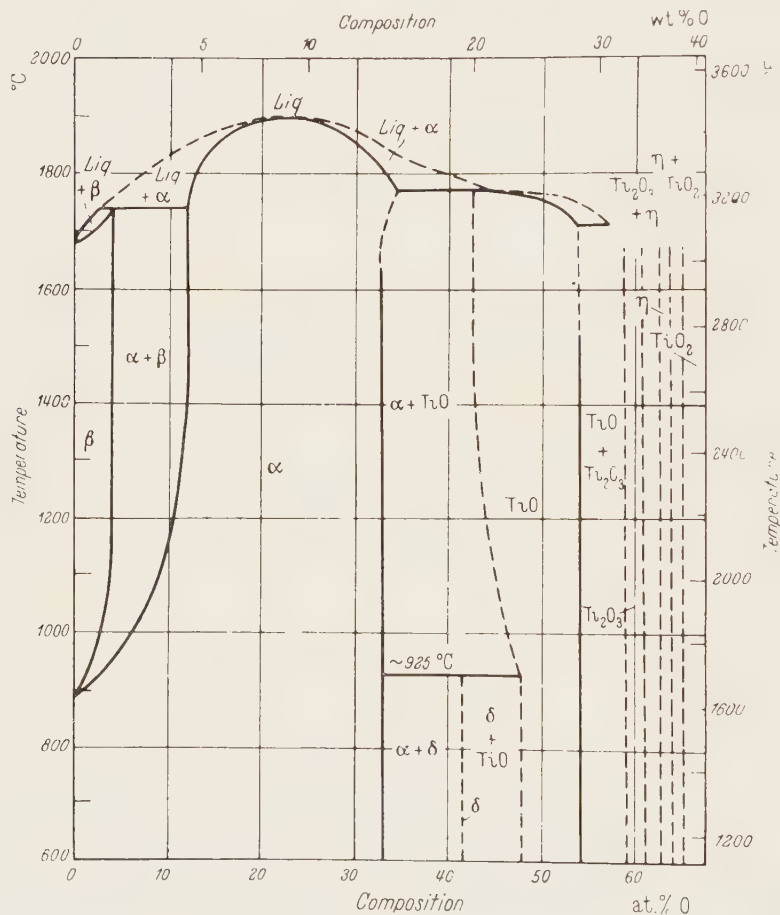


FIG. 1

Diagramme d'équilibre titane-oxygène,
d'après Bumps, Kessler et Hansen^{2, 4}.

connaissances dans ce domaine. Depuis, en raison de son intérêt aussi bien technologique que fondamental, ce système a fait l'objet d'un très grand nombre d'études, le plus souvent partielles. Un article paru en 1966, de Wahlbeck et Gilles³, fait le point de ces divers travaux.

difications et complètent les données publiées par Domagala et McPherson.

Le diagramme d'équilibre zirconium-oxygène que nous présentons (fig. 2) est celui qui résulte des travaux de Domagala et McPherson⁵.

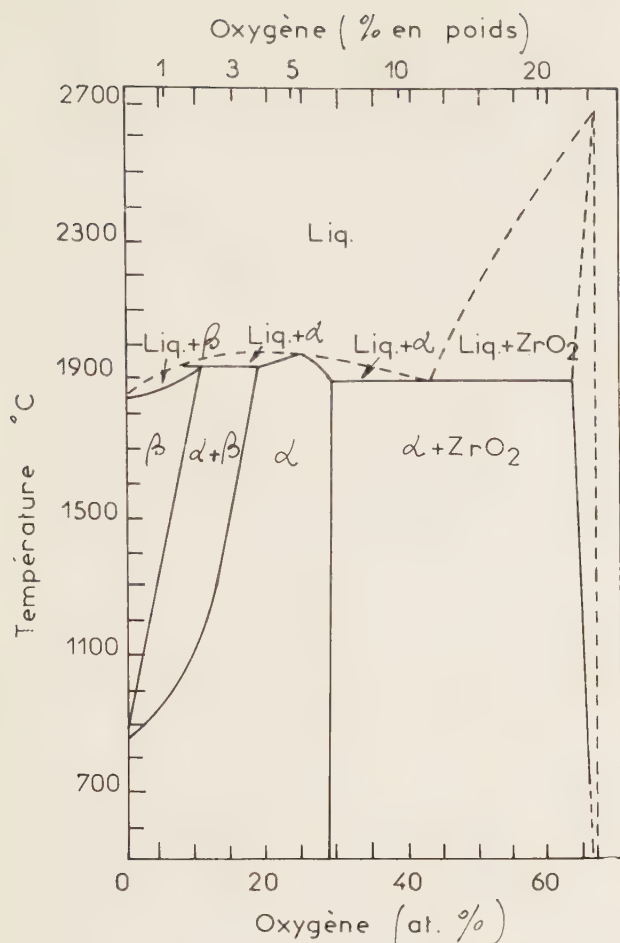


FIG. 2

Diagramme d'équilibre zirconium-oxygène, d'après Domagala et McPherson⁵.

3) Description

et comparaison des diagrammes d'équilibre titane-oxygène et zirconium-oxygène

a) Caractéristiques communes.

En raison de l'appartenance commune du titane et du zirconium à la colonne IV A de la classification périodique des éléments, on peut s'attendre à une grande similitude de comportement de ces métaux vis-à-vis de l'oxygène. Ceci doit se manifester plus particulièrement par une analogie des diagrammes d'équilibre titane-oxygène et zirconium-oxygène.

En effet, l'examen de ces diagrammes d'équilibre (fig. 1 et 2) montre que dans le domaine des teneurs en oxygène allant jusqu'à environ 30 atomes %, les systèmes titane-

oxygène et zirconium-oxygène présentent une similitude frappante.

Notons tout d'abord que le titane et le zirconium possèdent tous deux une transformation allotropique du même type. De structure α hexagonale compacte à basse température, ces métaux se transforment en une structure β cubique centrée à haute température. Le point de transition est situé à 882,5 °C dans le cas du titane et à 862 °C pour le zirconium.

Une caractéristique commune des systèmes titane-oxygène et zirconium-oxygène s'observe dans la solubilité très élevée de l'oxygène dans l'état solide. La solubilité maximum de cet élément dans la forme allotropique α de basse température est de l'ordre de 33 atomes % dans le cas du titane et de 29 atomes % dans le cas du zirconium. Il s'agit de solutions solides d'insertion, les atomes d'oxygène se distribuant parmi les sites interstitiels octaédriques du réseau hexagonal compact du métal.

Nous verrons dans la suite de ce travail que les atomes d'oxygène tendent à se distribuer d'une manière ordonnée entre les divers sites possibles et que ces solutions solides sont caractérisées par l'existence de surstructures (voir chapitre II).

Enfin, dans ces deux systèmes, l'oxygène en solution solide stabilise la phase α hexagonale compacte au détriment de la phase β cubique centrée. Il en résulte que la solubilité de l'oxygène dans la phase β (environ 10 atomes %) est nettement plus faible que celle de la phase α et que, dès les teneurs d'environ 15 atomes % d'oxygène, les solutions solides α sont stables jusqu'à leur point de fusion et ne présentent plus de transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Remarquons plus particulièrement que les solutions solides titane-oxygène et zirconium-oxygène d'une teneur de l'ordre de 25 atomes % d'oxygène possèdent toutes deux un point de fusion congruent, suggérant une tendance de ces solutions solides à former des composés du type Ti_3O et Zr_3O .

b) Caractéristiques particulières.

Si dans le domaine des solutions solides de l'oxygène dans le titane et le zirconium les diagrammes d'équilibre titane-oxygène et zirconium-oxygène présentent une analogie remarquable, il n'en est plus de même pour les plus fortes concentrations en oxygène où apparaissent les oxydes.

Extrêmement complexe, le système titane-oxygène est caractérisé par l'existence de très nombreux oxydes.

L'oxyde TiO_2 ne possède qu'une forme allotropique thermodynamiquement stable : le rutile de structure quadratique. Cet oxyde cristallise également sous des formes métastables qui ne sont donc pas représentées sur le diagramme d'équilibre : l'anatase et la brookite⁴.

Il existe, d'autre part, toute une série d'oxydes inférieurs de formule générale $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ qui ont été identifiés pour les valeurs de $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ ⁸.

Mentionnons notamment l'existence du monoxyde TiO correspondant à la valeur de $n = 1$ de la formule $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. Cet oxyde est en équilibre avec la solution solide titane-oxygène saturée en oxygène et nous le rencontrerons au cours de notre étude de ces solutions solides. Sa structure cubique à faces centrées du type NaCl est lacunaire aussi bien en atomes de titane qu'en atomes d'oxygène. Son paramètre est fonction de la composition et varie de $a = 4,196 \text{ \AA}$ pour $\text{TiO}_{0,7}$ jusqu'à $a = 4,17 \text{ \AA}$ pour $\text{TiO}_{1,2}$. En dessous de 900°C environ, cet oxyde donne naissance à une forme δ de basse température. Toutefois il existe une grande controverse entre les différents auteurs quant à la structure de cette phase δ et le mécanisme de la transformation $\text{TiO}_{\text{cfc}} \rightleftharpoons \text{TiO}_\delta$ ³.

Relativement simple, le système zirconium-oxygène ne possède qu'un seul composé défini thermodynamiquement stable : la zircone ZrO_2 . Ce composé présente plusieurs variétés allotropiques, dont deux seules connues avec certitude⁷

1) Une variété de basses températures, monoclinique, stable de la température ordinaire à $1\,100^\circ\text{C}$ environ. Sa structure est du type fluorine fortement déformée.

2) Une forme de hautes températures, quadratique, de rapport $c/a = 1,016$ stable au-dessus de $1\,100^\circ\text{C}$. La structure est aussi du type fluorine, légèrement déformée.

3) L'existence d'une forme cubique à hautes températures n'est pas formellement confirmée.

Ces diverses formes de hautes températures de la zircone ne peuvent être conservées par trempe dans le cas de l'oxyde pur.

En raison de la similitude des systèmes titane-oxygène et zirconium-oxygène, il était tentant de mettre en évidence l'existence du monoxyde ZrO qui serait l'homologue du mo-

noxyde TiO . De plus, l'existence du monoxyde ZrO sous sa forme gazeuse a été effectivement prouvée par spectrographie de masse. Certains auteurs ont cherché à l'obtenir à l'état solide et prétendent avoir réussi. Toutefois, ces résultats ont été fortement controversés et il est vraisemblable que l'oxyde ZrO observé par ces auteurs était en réalité un oxynitride ou un oxycarbure de zirconium, stabilisé sous sa forme cubique à faces centrées par la présence d'azote ou de carbone⁹.

c) Conclusion.

Dans le domaine qui s'étend jusqu'à environ 30 atomes % d'oxygène des solutions solides de l'oxygène dans le titane et le zirconium, les diagrammes d'équilibre titane-oxygène et zirconium-oxygène sont remarquablement analogues.

Par contre, dans le domaine qui s'étend au-delà de 30 atomes % d'oxygène où apparaissent les oxydes, ces diagrammes d'équilibre ne présentent plus aucune similitude.

II. — ÉLABORATION DES ALLIAGES HOMOGÈNES TITANE-OXYGÈNE ET ZIRCONIUM-OXYGÈNE

1) Considérations générales Principe de l'élaboration

En principe, n'importe quelle réaction qui engage un composé du titane (ou du zirconium) avec un composé de l'oxygène pour donner naissance à un alliage titane-oxygène (ou zirconium-oxygène) peut être utilisée pour élaborer ces alliages.

Cependant, l'obtention d'alliages titane-oxygène (ou zirconium-oxygène) purs dépend de l'utilisation de matières premières elles-mêmes pures. Celles dont on dispose couramment sont :

1) Le titane (ou le zirconium) métallique. Elaboré par le procédé Kroll, il peut être purifié si besoin est par diverses méthodes : Van Arkel, zone fondue, zone transformée, distillation sous vide...

2) L'oxyde de titane TiO_2 (ou de zirconium ZrO_2). Raffiné selon divers procédés physiques ou chimiques, cet oxyde est commercialisé à l'état très pur.

3) L'oxygène gazeux. Obtenu par distillation de l'air liquide, il est livré dans le commerce dans des bouteilles de gaz comprimé. Il peut également être préparé à l'état très pur par électrolyse d'une solution de potasse à 15 %. L'oxygène provenant soit de la bouteille de gaz comprimé, soit de l'enceinte d'électrolyse, est généralement purifié : il est desséché par passage à travers une chaîne de dessiccation comprenant du gel de silice, de la potasse, du perchlorate de magnésium et de l'anhydride phosphorique; les traces d'hydrocarbures sont éliminées par passage du gaz sur de l'oxyde cuivrique dans un four à 600 °C et, enfin, déshydrogéné par passage dans un four à amiante platinée porté à 500 °C.

A partir de ces matières premières, deux réactions d'oxydoréduction peuvent être utilisées pour élaborer des alliages titane-oxygène (ou zirconium-oxygène). Elles s'écrivent :



$M = \text{Ti, Zr}$

Les divers composés qui entrent en jeu dans ces réactions sont très réactifs. Or, il est important, lors du déroulement de ces réactions qu'elles ne soient pas accompagnées de réactions parasites qui conduiraient à la formation d'alliages impurs. Il en résulte deux impératifs quant à la mise en œuvre de ces réactions : d'une part, nécessité d'opérer sous atmosphère contrôlée; d'autre part, nécessité d'utiliser une sole non réactive vis-à-vis de l'échantillon.

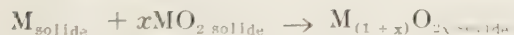
Entreprises à des températures telles qu'il intervient des solides, ces réactions s'écrivent plus précisément :



$M = \text{Ti, Zr}$

Leur mise en œuvre se heurte alors, du point de vue cinétique, au très faible coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal. Dans ces conditions, l'obtention d'alliages homogènes entraîne la nécessité d'opérer soit avec des composés de départ extrêmement divisés et intimement mélangés, soit à de très hautes températures.

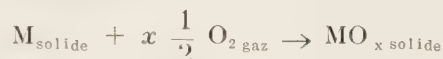
La réaction :



$M = \text{Ti, Zr}$

peut être réalisée par frittage sous vide à des températures de l'ordre de 800 °C de mélanges finement homogénéisés de métal pulvérulent et d'oxyde en poudre placés dans une capsule de silice. Ce procédé possède l'avantage de ne pas faire appel à des moyens techniques considérables. C'est d'ailleurs ainsi que Ehrlich¹, dès 1939, a réussi à préparer des alliages titane-oxygène. Dans notre laboratoire, Debuigne a fait des essais dans ce sens, qui se sont révélés décevants. En effet, ce procédé comporte des inconvénients majeurs. Tout d'abord, le frittage même prolongé conduit à des échantillons dans lesquels il subsiste toujours de nombreuses pores, rendant toute observation micrographique impossible. Par ailleurs, l'état divisé du mélange de départ entraîne un dégazage très difficile lors de la mise sous vide, ainsi que des risques de pollution importants par l'atmosphère résiduelle de l'enceinte laboratoire. Enfin, l'expérience montre que les soles en silice réagissent, au moins superficiellement, avec l'échantillon.

La réaction :

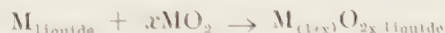


$M : \text{Ti, Zr}$

a été mise en œuvre d'une façon très originale par Gebhardt et ses collaborateurs⁶ en vue de l'obtention d'alliages zirconium-oxygène. Un fil de zirconium de 1 mm de diamètre contenu dans un tube laboratoire préalablement placé sous vide est porté à très haute température par effet Joule. De l'oxygène très pur, provenant d'une enceinte d'électrolyse, est alors admis dans le tube laboratoire sous une faible pression. La durée de l'expérience détermine la concentration en oxygène qui a diffusé dans le fil de zirconium. Dans notre laboratoire, Debuigne a ainsi obtenu des fils d'alliage zirconium-oxygène. Il faut noter que lorsque la concentration de l'alliage est telle que l'on se trouve dans le domaine de la solution solide α , le fil oxydé possède une structure « bambou » provenant du grossissement des grains α . Il est possible alors de découper dans le fil des monocristaux de solution solide α de 1 mm de diamètre et 1 cm de long environ, qui peuvent être utilisés notamment pour diverses déterminations radio-cristallographiques. L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans le fait qu'elle est longue à mettre en œuvre et ne permet d'obtenir que de faibles quantités d'alliage à chaque opération.

C'est pourquoi, en ce qui nous concerne, nous avons préféré préparer nos échantillons

dans l'état liquide, par fusion de mélanges de métal et d'oxyde selon la réaction :



M = Ti, Zr

Le métal, l'oxyde, aussi bien que l'alliage obtenu, possèdent des points de fusion élevés. Ceci entraîne un nouvel impératif quant à la mise en œuvre de cette réaction : la nécessité d'opérer à très haute température (supérieure à 2 000 °C).

2) Appareils utilisés. Méthodes d'élaboration.

Nous avons vu que la mise en œuvre de la réaction :



M = Ti, Zr

est liée à trois impératifs :

- 1° opérer sous atmosphère contrôlée;
- 2° utiliser une sole non réactive vis-à-vis de l'échantillon;
- 3° réaliser des températures élevées (supérieures à 2 000 °C).

Or, la technologie actuelle met à notre disposition divers appareils destinés à opérer des fusions dans des conditions répondant à ces impératifs. De l'utilisation de chacun d'eux résultait une méthode particulière d'élaboration des alliages titane-oxygène (ou zirconium-oxygène). Certaines de ces méthodes se sont avérées plus particulièrement adaptées à l'élaboration de ces alliages. Nous décrirons toutes celles que nous avons utilisées en les classant par ordre de succès croissant.

Pour toutes ces élaborations, les métaux utilisés étaient du titane et du zirconium d'origine Kroll, de bonnes puretés (tab. 1 et 2) et les oxydes du rutile et de la zirconite déshafnée, de hautes puretés.

TABEAU I

Analyse (en ppm) du titane de départ

Al	< 100	Mg	< 10
C	150	Mn	< 150
Ca	< 10	N	40
Cu	< 100	O	500
Fe	< 220	Si	< 250
H	0	Sn	0

TABEAU II

Analyse (en ppm) du zirconium de départ

Al	72	Mg	< 10
B	< 0,5	Mn	4
C	< 200	Mo	< 10
Ca	30	N	25
Cd	< 0,5	Na	< 25
Co	20	Ni	2
Cr	62	O	422
Cu	23	P	< 75
Fe	340	Pb	2
H	13	Si	45
Hf	< 150	Ti	40
Li	< 1	V	< 10

a) Elaboration au four à image

Les caractéristiques du four à image que nous avons utilisé étaient telles qu'il permettait la fusion de tous les oxydes réfractaires¹⁰ (sauf la thorine : Tf = 3 250 °C). L'échantillon était posé sur une sole de cuivre refroidie par circulation d'eau, le chauffage en atmosphère contrôlée¹¹ étant réalisé à l'intérieur d'une cloche transparente dans laquelle circulait le gaz désiré.

Nous avons essayé d'utiliser cet appareil pour réaliser, sous atmosphère d'argon, la fusion d'échantillons constitués par des mélanges de limaille métallique et d'oxyde, comprimés sous forme de cubes de 1 cm³ environ. Les résultats ont été très décevants.

En effet, dans cet appareil, le mode de chauffage qui consiste à bombarder l'échantillon par des photons, n'est efficace que si l'échantillon est capable d'absorber ces photons, c'est-à-dire de se comporter comme un corps noir. Or, en ce qui concerne cette propriété, les alliages titane-oxygène (ou zirconium-oxygène) ont un comportement nettement métallique et possèdent un haut pouvoir réflecteur. Il en résultait que dès le début de la fusion du mélange de limaille métallique et d'oxyde, l'échantillon se recouvrait d'une pellicule d'alliage et que la plus grande partie de l'énergie lumineuse était alors dispersée par réflexion. Il était donc impossible d'obtenir la fusion à cœur des échantillons.

b) Elaboration au four à bombardement électronique

Le four à bombardement d'électrons est un appareil particulièrement bien adapté pour réaliser la fusion des métaux réfractaires. La

fusion est effectuée en lingotière de cuivre refroidie, le chauffage de l'échantillon étant assuré en le soumettant à un bombardement par des électrons, ce qui entraîne l'obligation d'opérer sous vide.

Des morceaux de zirconium et des blocs de zircone ont été placés dans la lingotière du four à bombardement d'électrons dont dispose le Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, puis fondus. Ainsi ont été obtenus des lingotins d'alliages zirconium-oxygène pesant 60 g environ.

Cependant, la nécessité d'opérer sous vide entraîne des inconvénients importants quant à l'élaboration de ce type d'alliages.

En effet, il se produit une distillation importante. Il en résulte que la concentration en oxygène de l'alliage élaboré ne peut pas être déterminée par les proportions de métal et d'oxyde du mélange de départ.

Dans le cas des alliages zirconium-oxygène, on observe en outre une élimination d'oxygène sous forme du monoxyde ZrO ¹². Au cours de la fusion, la partie supérieure de l'échantillon se trouve donc appauvrie en oxygène par rapport à la partie inférieure qui est en contact avec la lingotière de cuivre refroidie. L'échantillon obtenu n'est donc pas homogène, mais présente au contraire un gradient de concentration.

c) Elaboration au four à plasma

Le four à plasma permet l'obtention de très hautes températures. L'échantillon, posé sur un support de cuivre refroidi, est chauffé dans l'atmosphère contrôlée constituée par le fluide plasmagène^{13, 14}.

De la limaille préparée à partir de métal massif est mélangée à de l'oxyde dans des proportions déterminées par pesée, puis comprimée sous forme de cubes de 1 cm³ environ et, enfin, fondue au plasma d'argon contenant 3 % d'hydrogène. Les petits lingotins obtenus, pesant de 3 à 5 grammes étaient alors broyés et refondus selon la même méthode afin d'obtenir une meilleure homogénéité. Les hydrures de titane et de zirconium n'étant pas stables au-dessus de 800 °C, il n'y avait pas lieu de craindre une pollution des échantillons par l'hydrogène apporté volontairement à l'argon afin d'augmenter la température du plasma et de faciliter la fusion.

Cette méthode présente l'avantage d'être extrêmement rapide et d'une grande simplicité de mise en œuvre.

Toutefois, il n'était possible d'obtenir que de faibles quantités d'alliage à chaque fusion.

De plus, nous avons observé une certaine pollution en azote provenant sans doute des traces de ce gaz contenues dans l'argon utilisé. Des dosages d'azote par microkjeldahl ont révélé dans certains alliages préparés des teneurs en cet élément atteignant 250 ppm, alors que la teneur du métal de départ était de 25 à 40 ppm. Or, le débit d'argon nécessaire au fonctionnement du four à plasma, de l'ordre de 40 litres/minute, est trop important pour que l'on puisse envisager de le purifier, par exemple par passage sur de la tournure d'alliage zirconium-titane 50-50 portée à 800 °C.

d) Elaboration au four à arc

Le four à arc est un appareil particulièrement bien adapté pour l'élaboration des alliages titane-oxygène (ou zirconium-oxygène) et qui du reste a été utilisé à cette fin par la plupart des auteurs qui ont étudié ces alliages. En effet, cet appareil peut fonctionner sous atmosphère contrôlée, ce qui élimine les phénomènes de distillation et la fusion s'opère en lingotière de cuivre refroidie par circulation d'eau.

Une quantité convenable d'oxyde était comprimée sous 10 tonnes/cm² dans une capsule de métal, l'ensemble pesant 60 grammes environ. Le tout était fondu au four à arc à électrode de tungstène, en atmosphère d'argon statique admis sous une pression de 40 mm de mercure. Les intensités d'arc nécessaires pour obtenir la fusion des alliages titane-oxygène étaient de 120 à 160 ampères et de 200 à 300 ampères dans le cas des alliages zirconium-oxygène. La fusion était répétée quatre fois après retournement des lingotins entre chaque opération afin d'obtenir une homogénéisation complète.

L'obtention d'une atmosphère d'argon très pure était réalisée de la manière suivante : l'enceinte laboratoire était évacuée jusqu'à un vide de $4 \cdot 10^{-2}$ torr à l'aide d'une pompe à palette, puis remplie d'argon U provenant d'une bouteille de gaz comprimé jusqu'à l'obtention d'une pression de 40 mm de mercure. L'opération d'évacuation suivie du remplissage à l'argon était répétée trois fois. L'enceinte laboratoire était alors scellée et l'argon finalement introduit purifié par fusion prolongée d'un alliage zirconium-titane 50-50. Les dosages d'azote des alliages préparés révélaient des teneurs en cet élément de l'ordre de 30 ppm, donc sensiblement identiques à celles

du métal de départ, montrant bien que nous évitions ainsi la pollution par les gaz.

Les échantillons n'accusaient aucune perte de poids appréciable après la fusion. La concentration en oxygène de l'alliage élaboré pouvait donc être considérée comme étant celle déterminée par les proportions de métal et d'oxyde du mélange de départ. Ceci a été confirmé par les dosages d'oxygène que nous avons effectués sur ces échantillons. En effet, l'oxygène a été dosé par fusion réductrice dans chacun des alliages élaborés par cette méthode, ainsi que par thermogravimétrie pour certains d'entre eux. Les teneurs dosées se plaçant selon une distribution gaussienne autour des teneurs nominales déterminées par pesée avant fusion, nous avons donc conservé ces dernières comme teneur de l'échantillon. Il est vraisemblable en effet que les écarts entre la teneur dosée et la teneur nominale proviennent des erreurs de dosage plutôt que d'un changement de composition au cours de la fusion. Ceci est en accord avec les observations des auteurs ayant préparé des alliages de ce type au four à arc.

Par cette méthode nous avons pu préparer des alliages titane-oxygène (ou zirconium-oxygène) présentant une excellente homogénéité, exempts de pollution par les gaz, et en quantité convenable au cours de chaque opération.

e) Elaboration au four à induction

Le chauffage par induction haute fréquence est d'une très grande souplesse d'emploi. Il n'impose qu'un bon couplage de l'échantillon, ce qui est effectivement le cas des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène.

Dans notre laboratoire, Oger a obtenu par cette méthode quelques alliages zirconium-oxygène d'excellente qualité. Du zirconium et de la zircone étaient disposés dans une nacelle de cuivre refroidie par circulation d'eau, l'ensemble étant placé dans un tube de silice parcouru par un courant d'argon purifié par passage sur de la tournure de zirconium-titane 50-50 portée à 800 °C. Le chauffage par induction était obtenu grâce à un inducteur constitué par trois spires de cuivre refroidies par circulation d'eau, entourant le tube de silice et parcourues par un courant de haute fréquence. Après fusion du mélange, l'échantillon était broyé et refondu de la même manière afin d'assurer une parfaite homogénéité.

Nous avons également opéré sans nacelle, en adaptant la méthode dite de zone flottante.

Le mélange de départ était constitué par un tube de titane de 1 cm de diamètre et 10 cm de long à l'intérieur duquel était tassé du rutile. L'échantillon était maintenu verticalement à l'intérieur du tube laboratoire lui-même disposé verticalement. Nous avons opéré en atmosphère d'argon statique. Dans un premier temps, l'échantillon était fondu point par point afin d'obtenir la formation de l'alliage. Puis, par déplacement de l'inducteur à une vitesse de 3 cm/heure nous avons déplacé une zone fondue le long du barreau d'alliage. Cette méthode, assez délicate à mettre en œuvre, présentait l'intérêt de conduire à la formation de gros cristaux d'alliage. Nous avons ainsi obtenu des monocristaux d'alliage titane-oxygène de 1 cm³ environ (fig. 36).

3) Alliages préparés

Des diverses méthodes d'élaboration des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène par fusion de mélanges de métal et d'oxyde, nous avons essentiellement retenu la fusion au four à plasma en raison de sa grande simplicité de mise en œuvre et la fusion au four à arc pour l'excellente qualité des échantillons obtenus.

Par chacune de ces deux méthodes nous avons élaboré les alliages de compositions suivantes :

a) Pour les alliages titane-oxygène

— 5; 10; 15; 20; 22,5; 25; 27,5; 30; 32,5 atomes % : ils couvrent le domaine de la solution solide α .

— 35; 45 atomes % : ils couvrent le domaine biphasé, les deux phases en présence étant le titane α saturé en oxygène et l'oxyde TiO lacunaire en oxygène.

— 45; 50 atomes % : il s'agit de l'oxyde TiO.

b) Pour les alliages zirconium-oxygène

— 5; 10; 15; 20; 22,5; 25; 27,5 atomes % : ils couvrent le domaine de la solution solide α .

— 30; 35; 50 atomes % : il s'agit d'alliages biphasés, les deux phases en présence étant le zirconium α saturé en oxygène et la zircone.

— enfin, la zircone (66 atomes %) n'a été obtenue que par fusion au four à plasma.

Les alliages ainsi élaborés se sont révélés parfaitement homogènes. Le traitement thermique qu'ils ont subi n'était destiné qu'à obtenir la formation de solutions solides ordonnées. Des études^{15, 16} ont montré que dans certains cas cet ordre n'apparaissait qu'après des recuits de très longue durée et à faible température. Afin d'éviter la pollution des échantillons lors de ce traitement il nous a semblé que la meilleure méthode consistait à effectuer ces recuits en ampoules scellées sous vide. C'est ainsi que les alliages élaborés au four à arc ont été recuits pendant sept semaines à 400 °C et que ceux préparés au four à plasma ont été recuits pendant un mois à 800 °C.

4) Méthodes de contrôle des échantillons

Les échantillons élaborés ont été soumis à divers contrôles afin de nous assurer de leur bonne qualité. Nous décrirons ici le principe de ces contrôles.

a) Dosage d'azote

Les dosages d'azote des échantillons élaborés permettaient de déceler une éventuelle pollution par les gaz au cours de l'élaboration ou des traitements thermiques. En effet, si ces opérations ne se déroulaient pas en atmosphère rigoureusement contrôlée, il en résulterait une augmentation de la teneur en azote des échantillons élaborés par rapport à la teneur du métal de départ.

Ces dosages d'azote étaient effectués par microkjeldahl. L'échantillon est attaqué par de l'acide fluorhydrique jusqu'à dissolution complète. Dans ces conditions l'azote passe à l'état d'ion NH_4^+ . L'ammoniac est alors déplacé par neutralisation de la solution par de la soude, puis entraîné à la vapeur d'eau. La solution ammoniacale recueillie est colorée à l'aide du réactif de Farhan qui donne naissance à un complexe jaune. Le dosage s'achève par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotomètre.

b) Dosages d'oxygène

L'oxygène a été dosé dans les échantillons élaborés afin de contrôler leur teneur en cet élément. Deux méthodes ont été employées : la fusion réductrice et la thermogravimétrie.

Le principe du dosage de l'oxygène par fusion réductrice est le suivant :

— Fusion réductrice en creuset de graphite et dans un bain de platine sous balayage d'argon à la pression atmosphérique;

— Oxydation de l'oxyde de carbone formé en gaz carbonique par passage sur du pentoxyde d'iode maintenu à 130-150 °C;

— Dosage conductimétrique du gaz carbonique par absorption sur une solution de soude dont on mesure la variation de résistivité.

Cette méthode conduit à des déterminations pour lesquelles l'erreur relative maximum est de ± 3 à 4 %. Elle s'applique donc particulièrement bien pour le dosage d'échantillons à faibles teneurs en oxygène, inférieures à 5 atomes %.

Le dosage de l'oxygène par thermogravimétrie consiste à oxyder une prise d'essai de l'alliage jusqu'au stade de l'oxyde tétravalent. L'augmentation de poids résultant de cette oxydation permet de déterminer la concentration de l'alliage de départ.

L'oxydation est suivie à l'aide d'une thermobalance. La prise d'essai est chauffée sous courant d'oxygène purifié. Elle est soumise à des cycles de température entre l'ambiante et 800 °C, afin de fissurer la couche d'oxyde qui se forme et d'accélérer l'oxydation. L'opération est poursuivie jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Le calcul d'erreur montre que cette méthode conduit à des déterminations précises dans le cas des alliages à fortes teneurs en oxygène, supérieures à 5 atomes %.

Les dosages d'oxygène que nous avons effectués nous ont conduit à conserver comme teneur en oxygène de nos alliages la composition nominale déterminée par pesée des mélanges de métal et d'oxyde de départ. L'erreur absolue maximum sur ces teneurs est de $\pm 0,5$ atomes %.

c) Contrôle de l'homogénéité des échantillons

Plusieurs tests peuvent permettre de s'assurer de la parfaite homogénéité des alliages élaborés.

L'observation micrographique de coupes effectuées sur les lingotins montre qu'il n'y a

pas de changement d'aspect structural d'une plage à l'autre. Cela est particulièrement net dans le cas d'alliages biphasés et l'on observe effectivement une répartition parfaitement homogène des deux phases en tous points des coupes réalisées.

La microdureté des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène varie considérablement avec leurs teneurs en oxygène (v. chap. III). La microdureté a été mesurée en divers points de coupes réalisées sur les lingotins élaborés. Nous n'avons pas observé de variation systématique de la dureté en fonction de la plage où elle a été mesurée, ce qui confirme l'homogénéité des alliages élaborés. Cette méthode de contrôle sera discutée en détail au cours du chapitre III.

Les paramètres cristallins des solutions solides titane-oxygène² et zirconium-oxygène¹⁵ varient avec leurs teneurs en oxygène. Les diagrammes de diffraction X d'alliages hétérogènes doivent donc présenter des raies de diffraction floues, voire même dédoublées. Les raies de diffraction des diagrammes que nous avons réalisés étaient au contraire extrêmement fines, prouvant en particulier la parfaite homogénéité des alliages.

III. ÉTUDE STRUCTURALE DES ALLIAGES HOMOGÈNES TITANE-OXYGÈNE ET ZIRCONIUM-OXYGÈNE

L'étude structurale des alliages homogènes titane-oxygène et zirconium-oxygène a été entreprise à température ambiante par observation au microscope optique, les phases présentes étant identifiées par rayons X.

1) Méthodes expérimentales

a) Microscopie optique

Les examens micrographiques ont été faits à l'aide d'un microscope métallographique Reichert équipé d'une lampe à vapeur de mercure et d'un dispositif de polarisation.

Les alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène sont excessivement fragiles et très durs. Les surfaces à examiner ont été préparées en conséquence. Les échantillons étaient

enrobés dans une résine, puis polis d'une manière classique jusqu'au papier 600. La préparation était alors achevée par un polissage de finition à l'alumine 24 h effectué sur polisseuse rotative pendant un temps très long. Dans certains cas, une légère attaque par un bain nitro-fluorhydrique dilué permettait d'améliorer la finition.

b) Diffraction X

Les diagrammes de diffraction X des alliages élaborés ont été réalisés essentiellement pour préciser l'existence de solutions solides α ordonnées. Ces surstructures résultent de distributions ordonnées des atomes d'oxygène dans les sites interstitiels octaédriques de l'empilement hexagonal compact des atomes métalliques. Elles se manifestent sur les diagrammes de diffraction X par l'apparition de raies supplémentaires s'ajoutant aux interférences normales de la structure hexagonale compacte. Ces raies de surstructure sont d'une très faible intensité (v. chap. II). Il était donc nécessaire pour la réalisation de ces diagrammes de suivre un mode opératoire susceptible de déceler des raies de très faible intensité.

A cette fin, les diagrammes de poudre des alliages ont été réalisés selon la méthode de Debye-Scherrer avec le montage à focalisation de Seeman-Bohlin en transmission. Le rayonnement K_α du cuivre était sélectionné dans le spectre d'émission X d'un tube générateur à anticathode de cuivre à l'aide d'un monochromateur à cristal courbé. Les caractéristiques de fonctionnement du tube étaient de 40 kV et 5 mA, les temps de pose élevés (50 heures) et la chambre porte-film de petit diamètre (13 cm).

La grande fragilité des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène permettait de préparer la poudre par simple broyage des échantillons dans un mortier d'agate. Une attention spéciale a été portée sur la nature du support de la poudre afin qu'il n'introduise pas de raies parasites ou un fond continu masquant les raies de faible intensité. Les meilleurs résultats ont été obtenus en disposant la poudre sur une plaquette de verre, puis en versant dessus une solution de collodion dans l'éther. Après évaporation de l'éther, il était possible de décoller une mince feuille de collodion dans laquelle était enrobée la poudre et que l'on pouvait disposer sur le porteur.

Le rayonnement K_α du cuivre excite le rayonnement de fluorescence du titane. Dans le cas des alliages titane-oxygène, ce rayon-

nement de fluorescence était filtré en interposant devant le film photographique un écran d'aluminium de $50\ \mu$ d'épaisseur.

Dans ces conditions nous avons pu observer des raies de très faible intensité. En particulier, on sait qu'un monochromateur à cristal courbé laisse passer les harmoniques λ/n ($n = 1, 2, \dots$) de la longueur d'onde fondamentale λ sur laquelle il a été réglé. Le spectre d'émission X du cuivre, dans les conditions que nous avons utilisées est tel que l'intensité du rayonnement correspondant à l'harmonique d'ordre 2 est environ $1/100$ de l'intensité du rayonnement fondamental correspondant à la longueur d'onde $\lambda\ \text{CuK}_\alpha$. Ceci conduit donc à la superposition sur le film photographique de deux diagrammes de diffraction, l'un correspondant à la longueur d'onde $\lambda\ \text{CuK}_\alpha$, l'autre à la longueur d'onde $\frac{\lambda}{2}\ \text{CuK}_\alpha$ et dont l'intensité des raies est environ 100 fois plus faible. Nous avons cependant observé sur nos enregistrements photographiques les raies harmoniques des raies les plus intenses du diagramme de la structure hexagonale compacte du métal. Il était important de ne pas confondre ces raies harmoniques de faible intensité avec des raies de surstructure.

Les diagrammes de diffraction X avaient également pour but d'identifier les phases présentes dans les alliages. Dans ce cas, nous avons utilisé le même dispositif expérimental en réduisant simplement le temps de pose à trois heures.

A titre d'exemple nous présentons sur la figure 3 le diagramme de diffraction X d'un

alliage zirconium-oxygène à 27,5 atomes % d'oxygène et recuit sept semaines à 400°C , ainsi que celui d'un alliage titane-oxygène à 22,5 atomes % d'oxygène également recuit sept semaines à 400°C . Les raies fondamentales résultant de la structure hexagonale compacte du métal sont intenses et nettement visibles. Les raies de surstructure les plus intenses sont également visibles et indiquées par un trait. D'autres raies de surstructure sont visibles sur les diagrammes originaux, mais trop peu intenses pour être reproduites.

2) Alliages zirconium-oxygène

a) Analyse radiocristallographique

Les phases identifiées par diffraction X dans les alliages zirconium-oxygène sont représentées dans le tableau 3.

Tous les alliages de compositions 27,5 atomes % ou inférieures se révèlent être du domaine de la solution solide de l'oxygène dans le zirconium α . Des raies de surstructure de type différent sont observables dans les diagrammes de diffraction X de trois alliages de compositions voisines de 25 atomes %, mettant ainsi en évidence l'existence de trois surstructures correspondant à une formule proche de Zr_3O :

1. — Une surstructure $\text{Zr}_3\text{O}_{1+x}$ apparaissant dans les alliages de composition 27,5 atomes % ainsi que dans les solutions solides saturées en oxygène, quel que soit le traitement thermique subi par l'alliage : brut de solidification ou recuit.



FIG. 3

Diagrammes de diffraction X des surstructures
en haut : Ti_3O , en bas : $\text{Zr}_3\text{O}_{1+x}$. Les raies de
surstructure les plus intenses sont indiquées.

TABLEAU III

Phases identifiées par diffraction X dans les alliages zirconium-oxygène

COMPOSITION de l'alliage en atomes %	ALLIAGES bruts de refroidissement	ALLIAGES recuits un mois à 800 °C	ALLIAGES recuits 7 semaines à 400 °C	DOMAINE du diagramme d'équilibre
5	ZrO_{0+x}	ZrO_{0+x}	ZrO_{0+x}	solution solide de l'oxygène dans le zirconium α
10	»	»	»	
15	»	»	»	
20	»	»	»	
22,5	»	»	Zr_3O_{1-x}	
25	»	»	Zr_3O_1	
27,5	Zr_3O_{1+x}	Zr_3O_{1+x}	Zr_3O_{1+x}	solution solide + zircone
30	$Zr_3O_{1+x} + ZrO_2^m$	$Zr_3O_{1+x} + ZrO_2^m$	$Zr_3O_{1+x} + ZrO_2^m$	
35	»	»	»	
50	»	»	»	
66	ZrO_2^m	ZrO_2^m	ZrO_2^m	zircone

2. — Une surstructure Zr_3O_1 apparaissant dans l'alliage de composition 25 atomes %, recuit sept semaines à 400 °C.

3. — Une surstructure Zr_3O_{1-x} apparaissant dans l'alliage de composition 22,5 atomes % recuit sept semaines à 400 °C.

Dès la composition de 30 atomes % et pour les compositions de 35 et 50 atomes %, les alliages sont biphasés. Les phases en présence, identifiées sur les diagrammes de diffraction X, sont la zircone monoclinique ainsi que la solution solide saturée en oxygène ordonnée selon la surstructure Zr_3O_{1+x} . Notons que les analyses par diffraction X de la zircone, obtenue par dissolution sélective du zirconium de ces alliages (donc non broyée), indique une certaine rétention à la température ambiante de la forme quadratique de la zircone.

Enfin, les diagrammes de diffraction X de la zircone (alliage à 66 %) étaient ceux de la forme monoclinique de cet oxyde.

b) Analyse micrographique

A l'examen micrographique, aucune différence sensible n'a été observée entre les alliages bruts de refroidissement et les alliages recuits.

Les alliages à 5 et 10 atomes % (fig. 4) présentent un aspect aciculaire caractéristique, résultant de la transformation de la phase β , stable aux hautes températures, en phase α , stable aux basses températures. Cette transformation s'effectue par un mécanisme de cisaillement cristallographique au sein de chacun des cristaux de la phase β .

Dès la composition de 15 atomes % et pour les compositions inférieures à 30 atomes %, les alliages présentent après refroidissement à l'ambiante une structure à grains équiaxes (fig. 5) n'exhibant aucune trace de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ au refroidissement. Pour ces compositions, la phase α hexagonale compacte prendrait naissance directement à partir de l'état liquide.

Dans les alliages de composition 30 atomes % (fig. 6) la zircone est détectable micrographiquement sous forme d'un liséré de teinte grise apparaissant aux joints de grains de la matrice α . On se trouve donc dans ces alliages à une composition légèrement supérieure à celle de la solubilité maximale de l'oxygène dans le zirconium α , que l'on peut évaluer à 29 atomes %.

Outre l'apparition de l'oxyde aux joints de grains, on peut constater, dans les alliages à



Fig. 5
Structure équiaxe d'un alliage zirconium-oxygène à 15 atomes %.
Lumière polarisée. $\times 120$.



Fig. 4
Structure aciculaire d'un alliage zirconium-oxygène à 5 atomes %.
Lumière polarisée. $\times 120$.



Fig. 7
Précipitation lamellaire de zirconium au sein des grains d'un alliage zirconium-oxygène à 35 atomes % — Lumière naturelle. $\times 60$



Fig. 6
Précipitation de zirconium aux joints de grains d'un alliage zirconium-oxygène à 30 atomes % — Lumière naturelle. $\times 230$.

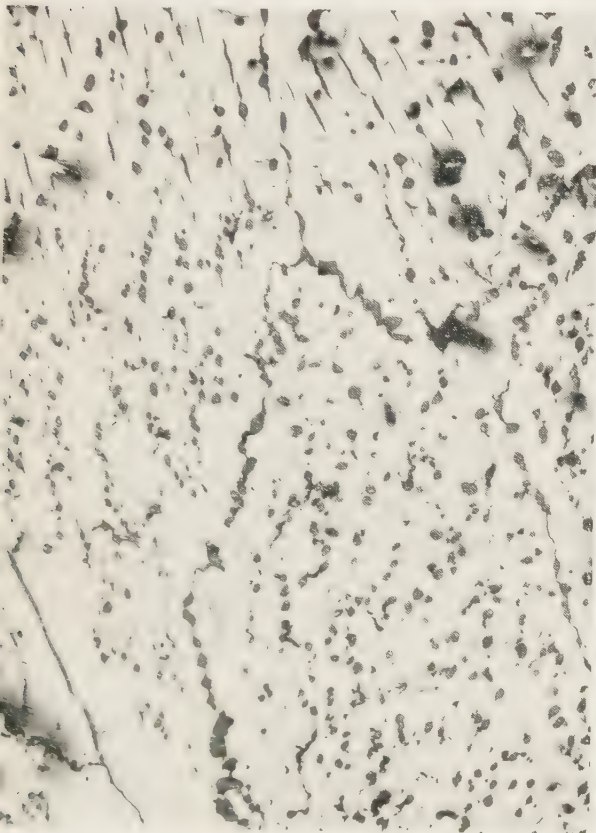


Fig. 8
Précipitation globale de zirconium au sein des grains d'un alliage zirconium-oxygène à 35 atomes %. - Lumière naturelle.

× 60



Fig. 9
Dendrite de zirconium dans un alliage zirconium-oxygène à 50 atomes %. - Lumière naturelle.

× 120



Fig. 10
Précipitation épitactique de zirconium au sein de la zirconite d'un alliage zirconium-oxygène à 50 atomes %.

Lumière naturelle.

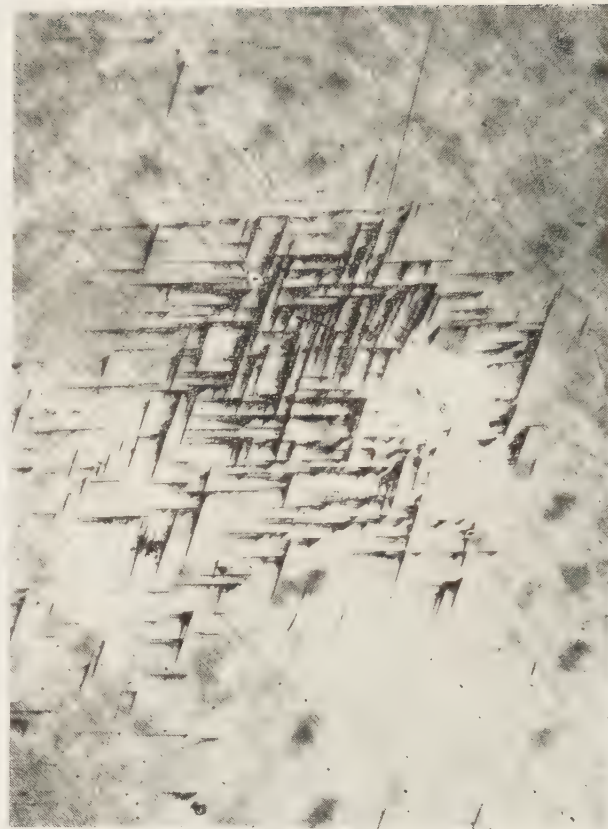
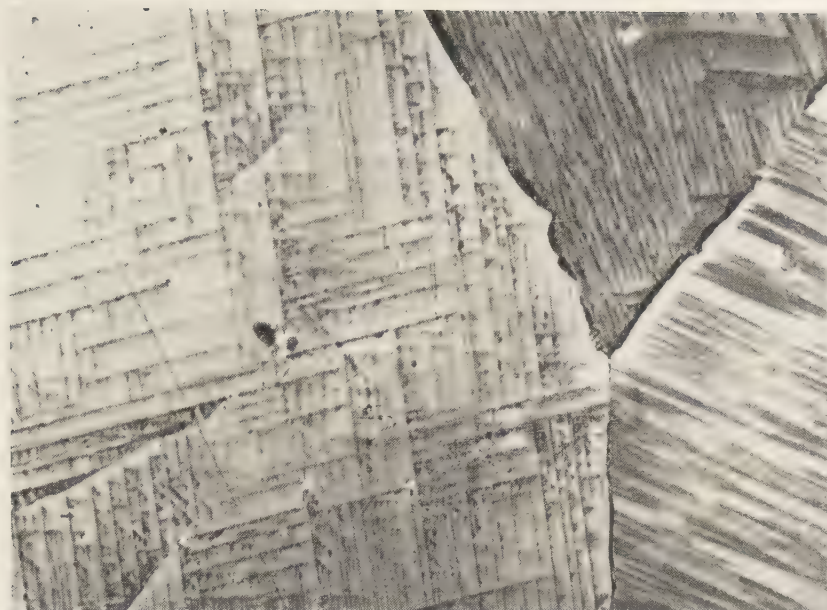


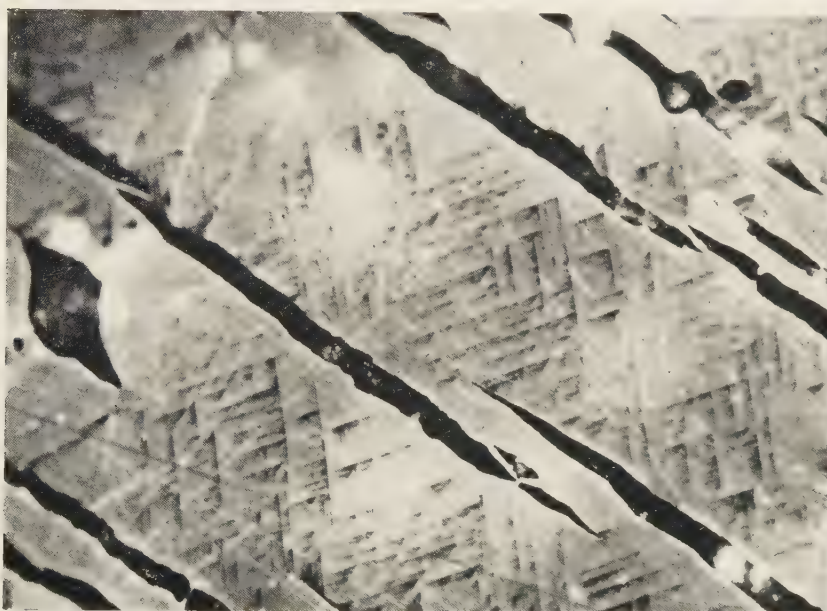
Fig. 11
Précipitation épitactique de la phase ordonnée ZrO_{1+x} au sein de la solution solide α d'un alliage zirconium-oxygène à 27,5 atomes %.

Lumière polarisée.

× 300

FIG. 12 $\times 340$

Précipitation épitaectique
de la phase ordonnée
 Zr_3O_{1+x} au sein
de la solution solide α
d'un alliage zirconium-oxygène
à 30 atomes %.
Lumière polarisée.

FIG. 13 $\times 340$

Précipitation épitaectique
de la phase ordonnée Zr_3O_{1+x}
au sein de la solution solide α
d'un alliage zirconium-oxygène
à 35 atomes %.
Lumière polarisée.

35 atomes %, une précipitation de zircone au sein des grains, sous forme lamellaire (fig. 7) ou globulaire (fig. 8) selon les conditions de refroidissement. Cette précipitation sous forme de lamelles s'effectue selon une seule direction au sein de chacun des cristaux de la phase α , direction que l'on peut donc identifier sans ambiguïté comme correspondant aux traces du plan de base de l'hexagone (plan 0001). Ces faits indiquent que la zircone est susceptible de précipiter dans l'état solide à partir de la phase α hexagonale saturée en oxygène. La solubilité maximale de l'oxygène

dans le zirconium α diminuerait assez nettement lors du refroidissement, tout au moins dans le domaine de température proche de la fusion. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Gebhardt⁶. La précipitation de zircone selon une seule direction cristallographique indique donc une germination épitaectique de l'oxyde. Cependant, pour les alliages refroidis plus lentement à partir de l'état liquide (fig. 8) la cohérence entre les deux phases n'est plus maintenue et l'oxyde se résorbe en petits globules disséminés au sein de chacun des grains.

Pour les alliages de composition 50 atomes % la zircone prend naissance directement à partir de l'état liquide sous forme de dendrites nettement caractérisées et bien formées (fig. 9) au sein desquelles précipitent durant le refroidissement ultérieur, dans l'état solide, des plaquettes de zirconium orientées selon trois directions bien définies (fig. 10) (structure de Widmanstätten). Ainsi, au cours du refroidissement la zircone se sature en zirconium et rejette cet élément en tant que seconde phase. Cette précipitation s'effectue au sein d'une des formes allotropiques de hautes températures de la zircone (cubique ou quadratique). Ces plans de précipitation sont vraisemblablement des plans cristallographiques simples, car les directions de précipitation sont parallèles aux axes principaux des dendrites, c'est-à-dire à leurs axes de croissance, vraisemblablement du type (100). Le fait que l'on n'observe que trois directions de précipitation au sein de chaque dendrite est en accord avec cette hypothèse.

REMARQUE. — Une attention particulière a été portée à certains détails micrographiques observables sur les alliages de composition 27,5 atomes %, ainsi que dans les solutions solides saturées en oxygène des alliages biphasés, c'est-à-dire dans le domaine des compositions où la solution solide est ordonnée selon la surstructure Zr_3O_{1+x} d'après les diagrammes de diffraction X. L'examen micrographique en lumière polarisée met en évidence au sein de chacun des grains de ces solutions solides des stries orientées selon des directions bien définies (fig. 11, 12, 13). Ces stries présentent un contraste en lumière polarisée qui varie en fonction de la rotation de la platine du microscope.

Gebhardt⁶ observait des aspects analogues dans des alliages zirconium-oxygène de compositions proches des nôtres, préparés par diffusion de l'oxygène dans l'état solide à haute température. Ces stries, selon Gebhardt, seraient dues à la précipitation de zircone dans l'état solide, lors du refroidissement de l'échantillon. En fait, on comprend mal pourquoi la zircone précipitée dans l'état solide polariserait la lumière. On comprend encore moins bien pourquoi cette zircone ne serait pas identifiable par diffraction X dans les alliages à 27,5 atomes % où l'on observe cependant ces stries.

Ces stries sont visibles dans le domaine de composition où les solutions solides sont ordonnées selon la surstructure Zr_3O_{1+x} . Nous pensons donc qu'elles sont en relation directe

avec la transformation ordre-désordre de nos alliages, plus précisément avec la formation de l'ordre Zr_3O_{1+x} . Les transformations ordre-désordre sont réputées être du premier ordre dans la plupart des cas¹⁷. Il est donc vraisemblable d'attribuer ces stries à la précipitation de la phase ordonnée Zr_3O_{1+x} dans la solution solide zirconium-oxygène. Le fait que ces stries présentent des orientations bien définies au sein de chacun des grains de la solution solide α indique que cette précipitation se ferait dans l'état solide selon un processus de germination épitaxiale.

2) Alliages titane-oxygène

a) Analyse radiocristallographique

Les phases identifiées par diffraction X dans les alliages titane-oxygène sont représentées dans le tableau IV.

Tous les alliages de compositions 32,5 atomes % ou inférieures se révèlent être du domaine de la solution solide de l'oxygène dans le titane α . Trois types de raies de surstructures sont observables dans les diagrammes de diffraction X de ces alliages, mettant en évidence l'existence de trois surstructures titane-oxygène :

1. Une structure Ti_2O qui, lacunaire en oxygène, existe sur un assez grand domaine de concentration et s'écrit alors Ti_2O_{1-x} . Le domaine d'existence de cette surstructure est précisé dans le tableau IV. On voit qu'il s'étend de la solution solide saturée en oxygène jusqu'à la composition de 22,5 atomes % pour les alliages bruts de solidification. Pour les alliages recuits un mois à 800 °C ce domaine s'agrandit et s'étend alors jusqu'à la composition de 15 atomes %. Pour les alliages recuits sept semaines à 400 °C, ce domaine se restreint du fait de l'apparition d'une nouvelle surstructure et ne s'étend plus que jusqu'à la composition de 27,5 atomes %.

2. Une surstructure Ti_3O apparaissant dans l'alliage de composition 25 atomes % recuit sept semaines à 400 °C. Cette surstructure lacunaire en oxygène s'observe également dans les alliages de composition 22,5 et 20 atomes % recuits sept semaines à 400 °C et s'écrit alors Ti_3O_{1-x} .

3. Une surstructure Ti_6O apparaissant dans l'alliage de composition 15 atomes % recuit sept semaines à 400 °C.

TABLEAU IV

Phases identifiées par diffraction X dans les alliages titane-oxygène

COMPOSITION de l'alliage en atomes %	ALLIAGES bruts de refroidissement	ALLIAGES recuits un mois à 800 °C	ALLIAGES recuits 7 semaines à 400 °C	DOMAINE du diagramme d'équilibre
5	TiO_{0+x}	TiO_{0-x}	TiO_{0-x}	Solution solide de l'oxygène dans le titane α
10	TiO_{0+x}	TiO_{0+x}	TiO_{0+x}	
15	TiO_{0+x}	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	Ti_6O	
20	TiO_{0+x}	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	$\text{Ti}_3\text{O}_{1-x}$	
22,5	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	$\text{Ti}_3\text{O}_{1-x}$	
25	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	Ti_3O	
27,5	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	
30	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	
32,5	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	$\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$	
35	$\text{Ti}_2\text{O} + \text{TiO}_{\text{cfc}}$	$\text{Ti}_2\text{O} + \text{TiO } \delta$	$\text{Ti}_2\text{O} + \text{TiO}_{\text{cfc}}$	Solution solide + monoxyde
40	$\text{Ti}_2\text{O} + \text{TiO}_{\text{cfc}}$	$\text{Ti}_2\text{O} + \text{TiO } \delta$	$\text{Ti}_2\text{O} + \text{TiO}_{\text{cfc}}$	
45	TiO_{cfc}	$\text{Ti}_2\text{O} + \text{TiO } \delta$	TiO_{cfc}	Monoxyde
50	$\text{TiO}_{\text{cfc}} + \varepsilon \text{ TiO } \delta$	$\text{TiO } \delta$	$\text{TiO}_{\text{cfc}} + \varepsilon \text{ TiO } \delta$	

Dès la composition de 35 atomes % et pour la composition de 40 atomes %, les alliages sont biphasés, les deux phases en présence étant la solution solide saturée en oxygène ordonnée selon la surstructure Ti_2O et le monoxyde TiO . Ce domaine biphasé s'étend à l'alliage de composition 45 atomes % dans le cas des alliages recuits un mois à 800 °C.

Enfin, au delà de ce domaine biphasé, les alliages sont constitués par le monoxyde TiO .

REMARQUE 1. — La structure cristalline du monoxyde présent dans les alliages dépend du traitement thermique subi par ces alliages.

Pour les alliages bruts de solidification, c'est la structure cubique à faces centrées que l'on rencontre, à l'exception de l'alliage à 50 atomes % où l'on observe des traces de la forme δ .

Dans les alliages recuits un mois à 800 °C, seule la forme δ est identifiable, ainsi que le laissait prévoir le diagramme d'équilibre.

Il est intéressant de noter que le recuit de sept semaines à 400 °C n'a pas entraîné la transformation $\text{TiO}_{\text{cfc}} \rightarrow \text{TiO}_\delta$, mais que l'on retrouve toujours les mêmes formes du monoxyde que dans les alliages bruts de refroidissement.

Le recuit à 400 °C a donc entraîné la formation des surstructures Ti_3O et Ti_6O , mais non pas la transformation $\text{TiO}_{\text{cfc}} \rightarrow \text{TiO}_\delta$. Par contre, si le recuit à 800 °C entraîne bien la transformation $\text{TiO}_{\text{cfc}} \rightarrow \text{TiO}_\delta$, il détruit les surstructures Ti_3O et Ti_6O . Ces constatations donnent une idée de la stabilité de ces surstructures.

REMARQUE 2. — Cette remarque est relative aux relations existant entre les paramètres de la solution solide saturée en oxygène et ceux du monoxyde TiO de structure cubique à faces centrées.

Sur la figure 14, nous présentons les diagrammes de diffraction X des alliages bruts de solidification de composition 32,5 atomes %

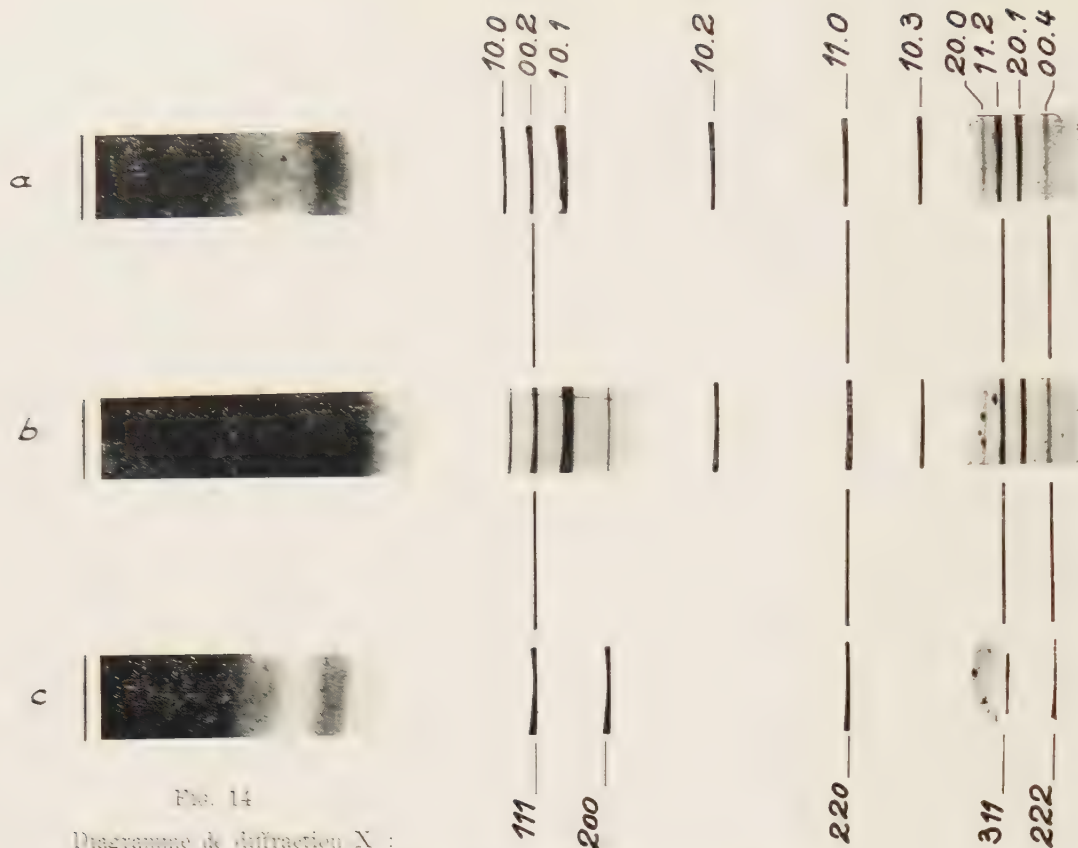


FIG. 14

Diagramme de diffraction X :

- a) Solution solide titane α -oxygène à 32,5 atomes %.
 b) Alliage biphasé à 35 atomes % : Ti sol. sol. sat. en O + TiO_{0.9}. c) Monoxyde TiO_{0.9} à 50 atomes %.

L'épitaixie des deux phases se révèle dans l'alliage biphasé par la superposition parfaite des raies (111) (0002); (220) (11 $\bar{2}$ 0); (311) (11 $\bar{2}$ 2) et (222) (0004).

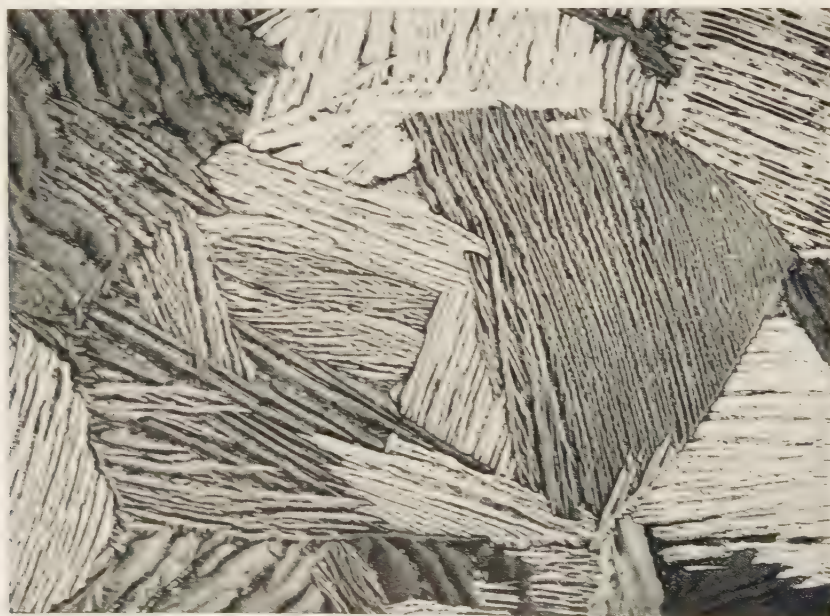


FIG. 15

× 120

Grossissement : aiguilles α au sein d'un ancien grain β d'un alliage titane-oxygène à 5 atomes %. — Lumière polarisée.



Fig. 16
Structure équiaxe d'un alliage titane-oxygène à 25 atomes O_2 .
Lumière polarisée.

× 60



Fig. 17
Précipitation épitaclique de la phase ordonnée $Ti_2O_{1.25}$ au sein des grains d'un alliage titane-oxygène à 25 atomes O_2 . — Lumière polarisée.

× 480

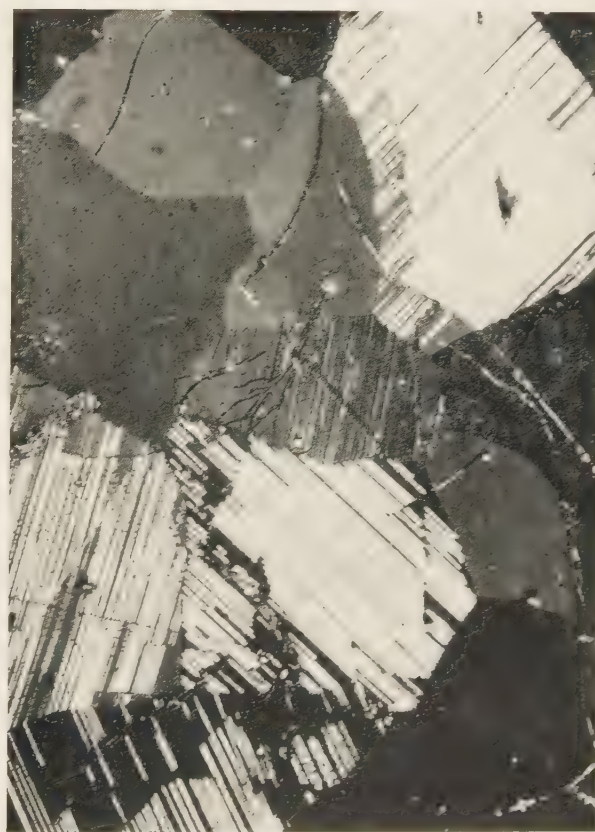


Fig. 18
Précipitation épitaclique de la phase ordonnée $Ti_2O_{1.2}$ au sein des grains d'un alliage titane-oxygène à 20 atomes O_2 .
Lumière polarisée.

× 120



Fig. 19
Détail de la précipitation épitaclique de la phase ordonnée $Ti_2O_{1.25}$ dans la solution solide α d'un alliage titane-oxygène à 20 atomes O_2 .
Lumière naturelle.

× 330

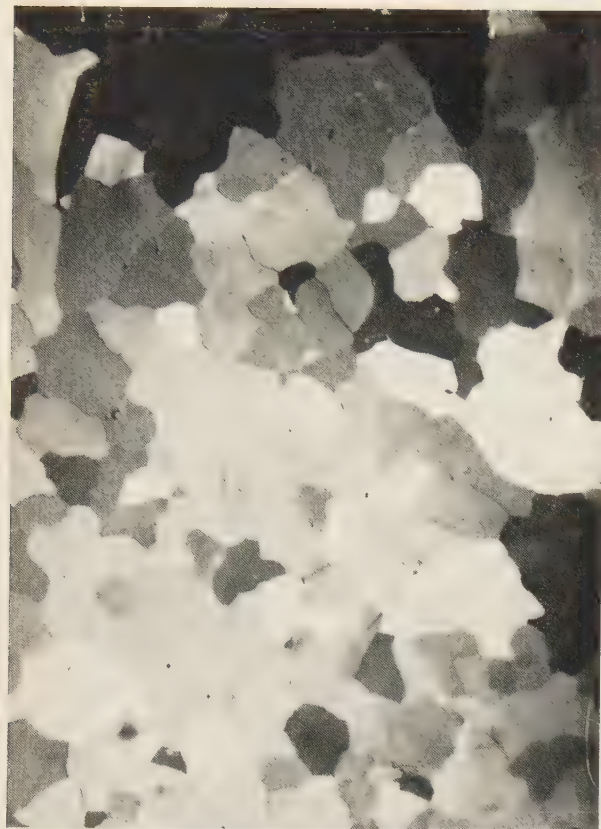


Fig. 21
Structure équiaxe du monoxyde TiO_{etc} dans un alliage
titane-oxygène à 50 atomes %. Lumière polarisée. $\times 120$



Fig. 20
Structure de Widmanstätten d'un alliage titane-oxygène à 35 atomes %.
Les deux phases en présence sont la solution solide α saturée en oxygène
et le monoxyde TiO_{etc} . — Lumière polarisée. $\times 120$

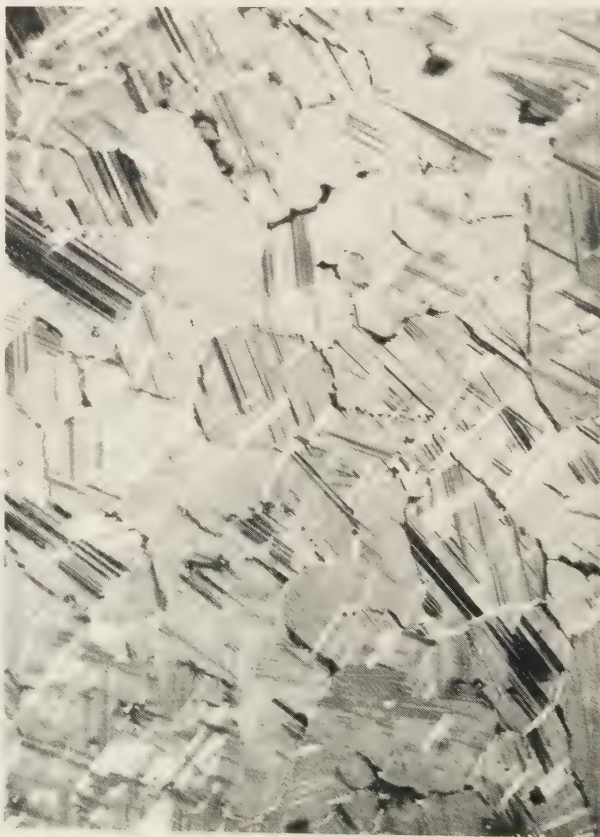


Fig. 22
Précipitation épitactique de la solution solide α au
sein des grains du monoxyde TiO_{etc} . Alliage titane-
oxygène à 40 atomes %. — Lumière polarisée. $\times 120$



Fig. 23
Précipitation épitactique selon 4 directions de la solution solide α
au sein d'un grain du monoxyde TiO_{etc} . Alliage titane-oxygène à
40 atomes %. Lumière polarisée. $\times 480$

(solution solide α), 35 atomes % (solution solide $\alpha + \text{TiO}_{\text{cfc}}$) et 45 atomes % (TiO_{cfc}). On observe sur le diagramme de l'alliage biphasé une parfaite superposition des raies (111) et (0002) ainsi que des raies (220) et (11 $\bar{2}$ 0). Il en résulte immédiatement les relations suivantes :

$$d_{(111)} \text{TiO}_{\text{cfc}} = d_{(0002)} \text{Ti}_{\text{sol. sol. sat. en O}}$$

$$d_{(220)} \text{TiO}_{\text{cfc}} = d_{(11\bar{2}0)} \text{Ti}_{\text{sol. sol. sat. en O}}$$

où d représente les distances réticulaires entre plans.

Ces relations sont caractéristiques d'une épitaxie parfaite des deux phases. Elles manifestent le fait que l'empilement des atomes de titane de la solution solide saturée en oxygène présente une structure hexagonale compacte rigoureusement idéale ($c/a = 1,633$) et que l'on a la relation :

$$a_{\text{Ti (sol. sol. sat. en O)}} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\text{TiO}_{\text{cfc}}}$$

Si l'on considère l'empilement des atomes de titane dans les deux phases, cela signifie que l'on peut envisager de passer de la séquence AB/AB... de la structure hexagonale compacte à la séquence ABC/ABC... de la structure cubique à faces centrées par simple cisaillement des plans, sans entraîner aucune modification de volume ou distorsion de la maille.

b) Analyse micrographique

Les alliages à 5 et 10 atomes présentent, comme les alliages zirconium-oxygène de même composition, un aspect aciculaire résultant de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Sur la figure 15, on distingue nettement le contour d'un grain de la phase β stable à haute température dans lequel ont crû, lors du refroidissement, des aiguilles de la phase α stable aux basses températures.

Pour les compositions allant de 15 à 32,5 atomes %, les alliages présentent une structure à grains équiaxes (fig. 16). Pour ces compositions, la phase α se formerait donc directement à partir de l'état liquide. Une très légère attaque chimique met en évidence des stries orientées selon une seule direction au sein de chacun des grains de ces alliages (fig. 17, 18, 19). Kornilov observait des aspects analogues¹⁸ et attribuait ce phénomène à la précipitation de la phase ordonnée Ti_3O . Etant donné le grand domaine de concentration où l'on observe ces stries et également le fait

qu'elles sont présentes dans des alliages bruts de refroidissement, il semble plus raisonnable de les attribuer à la précipitation de la phase ordonnée $\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$. Le fait que l'on n'observe qu'une seule direction de striation par grain indique que cette phase précipiterait dans l'état solide selon un processus de germination épitaxique sur les plans (0001) de la solution solide α .

Dans les alliages biphasés de composition 35 et 40 atomes % les relations d'épitaxie des deux phases (solution solide saturée en oxygène et monoxyde) que nous avions observées sur les diagrammes de diffraction X, se manifestent par une structure de Widmanstätten extrêmement fine et fouillée (fig. 20). Dans ces conditions, l'observation micrographique ne permet que très difficilement de distinguer les deux phases.

Enfin, pour les alliages de composition 45 et 50 atomes %, on observe le monoxyde TiO qui présente une structure à grains équiaxes (fig. 21).

REMARQUE. — Le domaine d'existence du monoxyde TiO_{cfc} est considérablement plus élevé à haute température qu'à basse température (fig. 1). Ainsi l'alliage à 40 atomes % se trouve monophasé à haute température et c'est au cours du refroidissement, dans l'état solide, que précipite la solution solide α saturée en oxygène dans le monoxyde TiO_{cfc} . Cette précipitation s'effectue sous forme de plaquettes orientées selon des directions bien définies au sein de chacun des grains du monoxyde (fig. 22).

Or, l'étude radiocristallographique nous a montré l'existence de relations d'épitaxie parfaite entre les deux phases. Nous avons vu qu'il en résultait la possibilité de passer de la séquence AB/AB/... de la structure hexagonale compacte à la séquence ABC/ABC/... de la structure cubique à faces centrées par simple cisaillement des plans.

Le fait que l'on observe au maximum quatre directions de précipitation au sein de chacun des grains du monoxyde (fig. 23) permet de déterminer sans ambiguïté le plan d'accolement des deux phases comme étant (0001) (111). Le mécanisme de la transformation dans l'état solide :



serait donc analogue à celui de la transformation allotropique du cobalt.

CHAPITRE II

Description cristallographique et comparaison des surstructures zirconium alpha-oxygène et titane alpha-oxygène

Dans ce chapitre nous nous proposons de décrire la nature cristallographique des surstructures titane-oxygène et zirconium-oxygène, puis de les comparer.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, ces surstructures se manifestent par l'apparition de raies supplémentaires dans les diagrammes de diffraction X des alliages ordonnés. Ceci nous avait permis de mettre en évidence diverses surstructures titane-oxygène et zirconium-oxygène, ainsi que d'en préciser le domaine d'existence (tableaux 3 et 4).

L'interprétation des diagrammes de poudre de ces surstructures nous a permis d'établir leurs structures cristallographiques.

I. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

1) Structure du titane α et du zirconium α

Les variétés allotropiques α du titane et du zirconium sont caractérisées par un empilement hexagonal compact des atomes métalliques (fig. 24).

La maille élémentaire comprend deux atomes, et les symétries sont celles du groupe spatial $P6_3/mmc$. La structure se décrit (fig. 25 et 26) :

Groupe spatial : $P6_3/mmc$ (n° 194) ;

Maille contenant : 2M (M : Ti, Zr) ;

2M en 2 (c) : $1/3, 2/3, 1/4; 2/3, 1/3, 3/4$.

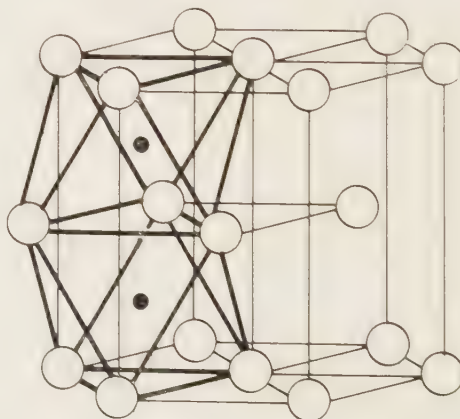


FIG. 24

Représentation des interstices octaédriques dans un empilement hexagonal compact d'atomes métalliques.

- Atomes de métal.
- Interstices octaédriques.

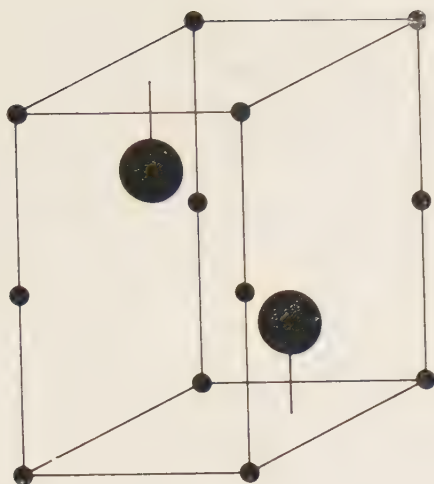


FIG. 25

Maille élémentaire du titane α et du zirconium α .

- Atomes de titane ou de zirconium.
- Interstices octaédriques.

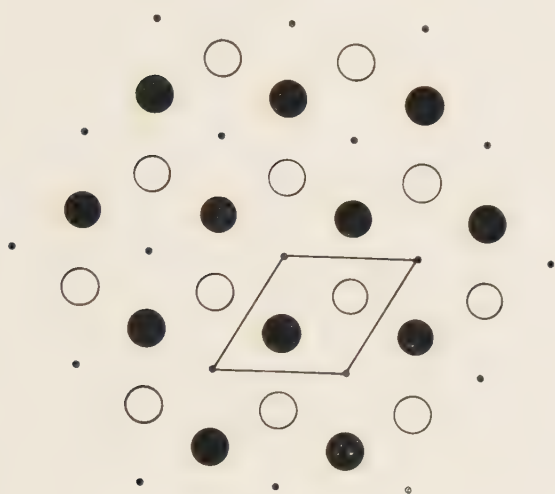


FIG. 26

Projection sur le plan de base (0001) de la structure hexagonale compacte du titane α et du zirconium α .

- Ti ou Zr en : $1/3, 2/3, 1/4$.
- Ti ou Zr en : $2/3, 1/3, 3/4$.
- Interstices octaédriques en : $0, 0, 0; 0, 0, 1/2$.

Les paramètres cristallins sont :

— pour le titane α^{10} :

$$a = 2,9503 \text{ \AA};$$

$$c = 4,6831 \text{ \AA};$$

$$c/a = 1,587;$$

— pour le zirconium α^{11} :

$$a = 3,2323 \text{ \AA};$$

$$c = 5,1477 \text{ \AA};$$

$$c/a = 1,5926.$$

Le rapport c/a du titane α et du zirconium α n'est pas égal à la valeur idéale de 1,633, bien que très proche. Dans le cas de ces métaux, le modèle de sphères dures généralement admis pour décrire ces empilements ne doit donc être considéré que comme une première approximation.

2) Structure des solutions solides titane α -oxygène et zirconium α -oxygène désordonnées

Les mesures des paramètres et des densités des solutions solides titane α -oxygène et zirconium α -oxygène montrent que ces solutions solides sont interstitielles.

Un empilement hexagonal compact possède deux types d'interstices : tétraédriques et octaédriques. La comparaison du volume de l'atome d'oxygène et des dimensions de ces interstices dans le cas du titane α et du zirconium α montre que seuls les interstices octaédriques sont suffisamment grands pour accueillir l'oxygène en insertion (fig. 24).

Si l'on considère la maille élémentaire du titane α et du zirconium α , les sites interstitiels octaédriques se trouvent en cote $(0, 0, 0; 0, 0, 1/2)$, soit en position de Wyckoff 2 (a) du groupe spatial $P6_3/mmc$. Il en existe deux par maille, soit autant que d'atomes métalliques (fig. 25 et 26). L'occupation de tous ces sites par l'oxygène conduirait à un composé de formule MO (M : Ti, Zr) de structure anti-NiAs.

Les solutions solides titane-oxygène et zirconium-oxygène désordonnées peuvent donc être décrites de deux façons symétriques et complémentaires. On peut les considérer comme dérivant de la structure hexagonale compacte du métal, les atomes d'oxygène se répartissant statistiquement dans les sites interstitiels octaédriques de cette structure. Ou alors, on peut les considérer comme dérivant d'une structure MO (M : Ti, Zr) du type anti-NiAs comportant des lacunes désordonnées dans le réseau de l'oxygène.

La structure de la solution solide désordonnée de formule MO_{0+x} ($M = \text{Ti, Zr}$) se décrit donc * :

Groupe spatial : $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ($n^\circ 194$).

Maille contenant : $2M, 2xO, 2(1-x) \square$.
($M : \text{Ti, Zr}$).

$2M$ en $2(c) : 1/3, 2/3, 1/4; 2/3, 1/3, 3/4$

$2xO + 2(1-x) \square$ en $2(a) = 0, 0, 0; 0, 0, 1/2$
($\square = \text{lacune}$)

où la répartition des lacunes et des atomes d'oxygène en position $2(a)$ est statistique.

Les paramètres cristallins de ces solutions solides varient légèrement avec la teneur en oxygène ^{2, 15}.

3) Provenance de l'ordre des solutions solides titane α -oxygène et zirconium α -oxygène ordonnées

Le traitement thermique des solutions solides désordonnées, dans des conditions qui ont été précisées au chapitre I, entraîne la formation de surstructures.

L'examen des diagrammes de poudre de ces surstructures (fig. 3) montre que les positions et en première approximation les intensités des raies fondamentales ne sont pas affectées par l'ordre. Dans ces surstructures, les atomes métalliques conservent donc un empilement hexagonal compact.

Ces surstructures résultent d'une répartition non plus statistique, mais ordonnée des atomes d'oxygène et des lacunes dans les sites interstitiels octaédriques de l'empilement des atomes du métal. Selon la proportion des atomes d'oxygène et des lacunes se distribuant dans ces sites, ainsi que de leur mode de répartition ordonnée, on est conduit à envisager l'existence d'une grande variété de surstructures titane α -oxygène et zirconium α -oxygène. Nous en avons effectivement identifié un certain nombre par diffraction X (chap. I). On peut imaginer qu'il puisse en exister d'autres, décelables par d'autres méthodes.

Là encore, deux points de vue symétriques et complémentaires peuvent être adoptés pour décrire ces surstructures. On peut les considérer comme résultant d'une distribution ordonnée des atomes d'oxygène dans les sites interstitiels octaédriques de l'empilement hexagonal compact des atomes de métal. Ou inversement, comme dérivant d'une structure MO ($M : \text{Ti, Zr}$) du type anti-NiAs comportant des lacunes ordonnées dans le réseau de l'oxygène.

Dans ces surstructures les atomes de métal conservent un empilement hexagonal compact. Il est parfois plus simple d'en faire abstraction. On ne représentera alors que le réseau des sites interstitiels octaédriques et la répartition des atomes d'oxygène dans ces sites.

Cependant, la distribution ordonnée des atomes d'oxygène peut entraîner une distorsion dans le réseau du titane ou du zirconium. Cette distorsion se manifeste par un déplacement des atomes métalliques par rapport aux positions $(1/3, 2/3, 1/4, 2/3, 1/3, 3/4)$, soit les positions de Wyckoff $2(c)$ du groupe spatial $\text{P6}_3/\text{mmc}$. Dans ces conditions la structure de l'empilement hexagonal compact des atomes métalliques ne pourra se décrire que dans un groupe spatial moins symétrique, les atomes de titane ou de zirconium occupant des positions de Wyckoff comportant au moins un paramètre de position. Il en résulte, dans les diagrammes de diffraction X, des modifications de l'intensité des raies fondamentales, ainsi que l'apparition de raies de surstructure, qui ne sont en relation qu'avec la distorsion du réseau métallique. Il convient de ne pas oublier ce phénomène lorsque l'on fait abstraction de l'empilement des atomes métalliques.

REMARQUE. — Les assemblages compacts d'atomes sont décrits à l'aide d'un modèle de sphères dures en contact. Les plus denses de ces assemblages résultent d'empilements de plans dans lesquels les sphères s'assemblent selon une structure hexagonale. La succession des plans correspond à une distribution des sphères dans des sites A, B ou C selon une séquence dans laquelle on ne peut rencontrer successivement deux sites du même type. La séquence adoptée définit la structure de l'assemblage ²². Les plus connues sont :

$/AB/AB/A..$ séquence hexagonale compacte;

$ABC/ABC/A...$ séquence cubique à faces centrées.

* Le symbolisme adopté pour la description des structures est celui des Tables Internationales de Cristallographie ²¹.

TABLEAU V
Raies de diffraction de la structure Ti_2O (λ Cu K_α)

h, k, l Ti_α	h, k, l Ti_2O	$\text{Sin}^2\theta$ calculé	I observée	F calculé
—	00.1	0,0261	<i>f</i>	10
10.0	10.0	0,0898	FF	
00.2	00.2	0,1044	FF	150
10.1	10.1	0,1159	FFF	
10.2	10.2	0,1942	FF	
—	00.3	0,2350	<i>m</i>	53
11.0	11.0	0,2694	FF	151
—	11.1	0,2955	—	2
10.3	10.3	0,3248	FF	
20.0	20.0	0,3591	F	
11.2	11.2	0,3738	FF	110
20.1	20.1	0,3853	FF	
00.4	00.4	0,4178	FF	123

Nous parlerons d'empilement compact quand il sera possible de décrire l'édifice cristallin à l'aide de séquences de ce type appliquées aux centres des atomes. C'est-à-dire que nous élargissons la définition aux cas où les atomes ne sont pas en contact, ainsi qu'aux cas où leurs positions s'écartent des positions idéales définies par le modèle des sphères dures.

Lorsque la séquence est du type $/AB/AB/A \dots$ nous dirons que l'empilement est hexagonal compact.

Le plus haut degré de symétrie d'un empilement hexagonal compact correspond au groupe spatial $P6_3/mmc$. La maille élémentaire comporte deux atomes qui se situent en position de Wyckoff 2(c) de ce groupe. C'est le cas des structures du titane α et du zirconium α .

D'après notre définition, un empilement hexagonal compact ne présente pas obligatoirement toutes les symétries du groupe spatial $P6_3/mmc$. La maille élémentaire peut comporter plus de deux atomes qui se situent dans des positions de Wyckoff comportant au moins un paramètre de position. Nous verrons que c'est le cas des structures des empilements métalliques dans certaines structures titane-oxygène et zirconium-oxygène.

II. — SURSTRUCTURES TITANE-OXYGÈNE

1) Surstructure Ti_2O

La surstructure Ti_2O a été décrite par Anderson⁸ et Holmberg¹⁶. Nos observations²³ confirment cette description.

Le diagramme de poudre (tableau 5) est indicé avec la même maille que celle du titane α . Les raies de surstructures sont interprétées comme provenant de l'ordre dans la distribution des atomes d'oxygène, ainsi que de la distorsion du réseau de titane.

La structure Ti_2O se décrit :

Groupe spatial : $P\bar{3}m1$ (n° 164).

Maille :

$$a = a(\text{Ti}) = 2,9593 \text{ \AA};$$

$$c = c(\text{Ti}) = 4,8454 \text{ \AA}.$$

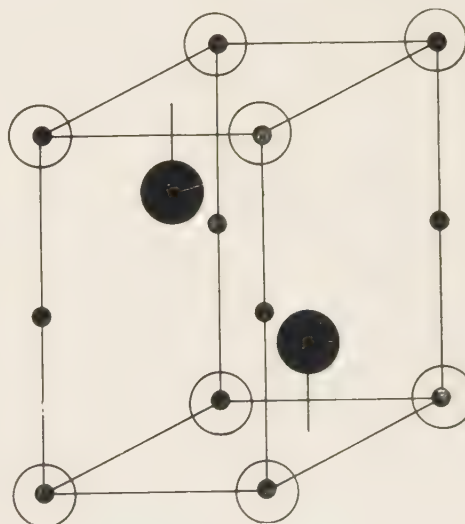


FIG. 27

Maille élémentaire de la structure Ti_2O

- Atomes de titane.
- Atomes d'oxygène
- Interstices octaédriques.

Maille contenant : Ti_2O

1 O en 1 (*a*) : 0, 0, 0;

2 Ti en 2 (*d*) : $1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, \bar{z}$

($z = 0,263$).

La structure, représentée sur la figure 27, est du type anti- $\text{Cd}(\text{OH})_2$. C'est-à-dire, si l'on considère la succession des plans {0001} dans lesquels sont contenus les sites interstitiels octaédriques, on observe une alternance de plans dans lesquels tous les sites sont occupés par des atomes d'oxygène et de plans dans lesquels tous les sites sont vacants. Il est normal, dans ces conditions, d'observer un déplacement des atomes de titane selon *z*.

Lacunaire en oxygène, cette structure se formule $\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$. Elle correspond à une répartition statistique de $(1 - x)$ atomes d'oxygène et de *x* lacunes dans la position 1 (*a*).

2) Surstructure Ti_3O

La surstructure Ti_3O a été décrite par Holmberg¹⁶ sur la base de l'observation des raies de surstructures (0002), (10 $\bar{1}$ 1) et (0006). Nos

observations²³ nous ont permis de déceler, en outre, les raies (20 $\bar{2}$ 3) et (21 $\bar{3}$ 1), ce qui confirme pleinement l'existence de cette surstructure.

Le diagramme de poudre (tableau 6) est indicé avec une maille multiple de la maille de base du titane α . Les raies de surstructure sont interprétées comme résultant de l'ordre dans la distribution des atomes d'oxygène, ainsi que de la distorsion du réseau de titane.

La structure Ti_3O se décrit :

Groupe spatial : $P\bar{3}1c$ (n° 163).

Maille :

$$a = \sqrt{3} \cdot a(\text{Ti}) = 5,1411 \text{ \AA};$$

$$c = 2 \cdot c(\text{Ti}) = 9,5334 \text{ \AA}.$$

Maille contenant 4 Ti_3O :

2 O en 2 (*a*) : 0, 0, 1/4; 0, 0, 3/4;

2 O en 2 (*d*) : $2/3, 1/3, 1/4; 1/3, 2/3, 3/4$;

12 Ti en 12 (*i*) : *x, y, z; ...*, etc.,

avec $x = 1/3; y = 0; z = 0,118$.

TABLEAU VI
Raies de diffraction de la structure Ti_3O (λ Cu K_α)

<i>h. k. l.</i> $\text{Ti } \alpha$	<i>h. k. l.</i> Ti_3O	$\text{Sin}^2\theta$ calculé	I observée	I calculée
—	00.2	0,0261	—	
—	10.0	0,0299	—	2
—	10.1	0,0365	<i>m</i>	5
—	10.2	0,0560	—	1
—	10.3	0,0887	—	2
10.0	11.0	0,0898	FF	
00.2	00.4	0,1044	FF	
10.1	11.2	0,1159	FFF	
—	20.0	0,1197	—	0,6
—	20.1	0,1262	—	2
—	10.4	0,1344	—	0,5
—	20.2	0,1458	—	0,4
—	20.3	0,1785	<i>f</i>	1
—	10.5	0,1931	—	0,9
10.2	11.4	0,1942	FF	
—	21.0	0,2095	—	
—	21.1	0,2160	<i>f</i>	
—	20.4	0,2242	—	
—	00.6	0,2350	<i>m</i>	
—	21.2	0,2356	—	
—	10.6	0,2649	—	
—	21.3	0,2683	—	
11.0	30.0	0,2694	FF	

La structure Ti_3O dérive de la structure $\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$ pour laquelle $x = 1/3$. Elle résulte d'une répartition ordonnée de $1/3$ de lacunes et de $2/3$ d'atomes d'oxygène dans les sites 1 (a) de la structure Ti_2O . La figure 28 représente cette répartition ordonnée des lacunes et des atomes d'oxygène dans un des plans {0001} des sites interstitiels octaédriques contenant de l'oxygène.

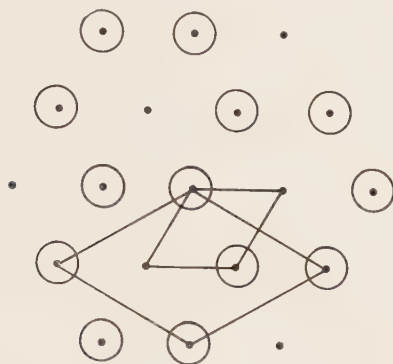


FIG. 28

Structure Ti_3O . Distribution des atomes d'oxygène dans un des plans {0001} des sites interstitiels octaédriques contenant de l'oxygène.

- Atomes d'oxygène.
- Interstices octaédriques.

3) Surstructure Ti_6O

Le diagramme de poudre de la structure Ti_6O présente trois raies de surstructure que nous avons indicées avec la même maille que celle de la structure Ti_3O comme étant (0002), (10 $\bar{1}$ 1) et (0006).

La surstructure Ti_6O apparaît donc comme dérivant de la structure Ti_3O contenant des lacunes dans le réseau de l'oxygène.

Cependant, pour rendre compte de l'intensité de la raie (10 $\bar{1}$ 1), on est amené à placer ces lacunes dans les seuls sites 2 (a) de la structure Ti_3O .

Il en résulte une structure Ti_6O qui se décrit :

Groupe spatial : $P\bar{3}1c$ (N° 163).

Maille : $a = \sqrt{3} \cdot a(\text{Ti})$;

$c = 2 \cdot c(\text{Ti})$.

Maille contenant : 2 Ti_6O

2 O en 2 (d) : $2/3, 1/3, 1/4; 1/3, 2/3, 3/4$.

12 Ti en 12 (i) : $x, y, z; \dots, \text{etc.}$,

avec $x = 1/3; y = 0; z = 1/8$.

Une étude entreprise par diffraction électronique²⁴ confirme cette disposition des atomes de titane et d'oxygène dans la structure Ti_6O .

La figure 29 représente la distribution des atomes d'oxygène et des lacunes dans un des plans {0001} des sites interstitiels octaédriques contenant de l'oxygène.

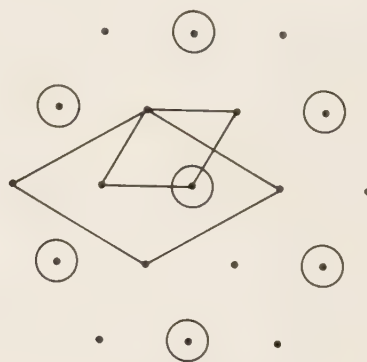


FIG. 29

Structure Ti_6O . Distribution des atomes d'oxygène dans un des plans {0001} des sites interstitiels octaédriques contenant de l'oxygène.

- Atomes d'oxygène.
- Interstices octaédriques

4) Comparaison des surstructures titane-oxygène

L'étude structurale des surstructures Ti_2O , Ti_3O et Ti_6O nous a montré qu'elles dériveraient toutes d'une même structure $\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$.

La structure $\text{Ti}_2\text{O}_{1-x}$ possède un très large domaine d'existence et une grande stabilité. Les structures Ti_3O et Ti_6O , par contre, n'apparaissent que pour des compositions d'alliages bien définies et ne sont stables qu'à basse température (voir chapitre I, tableau 4). Une étude entreprise par diffraction électronique²⁵ confirme ces observations qui ne sont pas en total accord avec celles de Holmberg¹⁶.

La transformation ordre-désordre des alliages titane-oxygène, lors du refroidissement, se ferait donc en deux étapes :

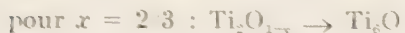
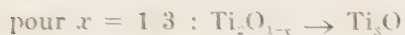
a) Dans une première étape aurait lieu la transformation de la solution solide désordonnée en la surstructure Ti_2O_{1-x} :



c'est-à-dire le passage d'une distribution statistique des atomes d'oxygène dans tous les sites interstitiels octaédriques à une distribution où les atomes d'oxygène se répartissent dans les plans {0001} des sites interstitiels octaédriques selon une alternance de plans où tous les sites sont vacants et de plans où (1-x) sites sont occupés par l'oxygène.

Cette transformation aurait lieu à haute température, la structure Ti_2O_{1-x} couvrant la quasi totalité du domaine de la solution solide.

b) Dans une deuxième étape, pour certaines valeurs bien définies de x auraient lieu les transformations :



C'est-dire, dans les plans {0001} des sites interstitiels octaédriques contenant de l'oxygène, le passage d'une répartition statistique des lacunes et des atomes d'oxygène à une répartition ordonnée.

Cette transformation n'aurait lieu qu'à basse température.

III. — SURSTRUCTURES ZIRCONIUM-OXYGÈNE

1) Surstructure Zr_5O_{1-x}

La surstructure Zr_5O_{1-x} a été observée par Holmberg¹⁵. Nos études^{26, 27, 28} (chap. I, tab. III) confirment cette observation.

Holmberg a donné une description de cette surstructure pour la composition de 25 atomes Zr_5O_{1-x} , soit la formule Zr_5O_{1-x} . Le diagramme de poudre (tab. 7) est indicé avec une maille multiple de la maille de base du zirconium α . Les raies de surstructure sont interprétées comme provenant de l'ordre dans la distribution des atomes d'oxygène.

TABEAU VII

Raies de diffraction de la structure Zr_5O_{1-x}
(λ Cu K_α)

h, k, l Zr α	h, k, l Zr_5O_{1-x}	$\sin^2\theta$ calculé	I observée
—	10.0	0,02496	—
—	10.1	0,04692	<i>m</i>
10.0	11.0	0,07488	FF
00.2	00.2	0,08785	FF
10.1	11.1	0,09684	FFF
—	20.0	0,09984	<i>f</i>
—	10.2	0,11281	<i>f</i>
—	20.1	0,12180	<i>m</i>
10.2	11.2	0,16273	FF
—	21.0	0,17472	—
—	20.2	0,18769	—
—	21.1	0,19668	<i>m</i>
—	10.3	0,22262	—
11.0	30.0	0,22463	FF
—	21.2	0,26257	—
10.3	11.3	0,27253	FF
—	20.3	0,29750	—
20.0	22.0	0,29951	F
11.2	30.2	0,31248	FF
20.1	22.1	0,32147	FF
—	31.0	0,32447	—
—	31.1	0,34463	—
00.4	00.4	0,35140	F

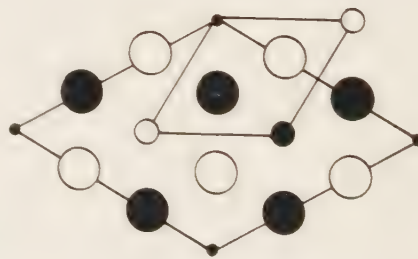


FIG. 30

Projection sur le plan de base (0001) de la structure Zr_5O_{1-x} .

- Zirconium en : $z = 0$.
- Zirconium en : $z = 1/2$.
- Oxygène en : $z = 1/4$.
- Oxygène en : $z = 3/4$.
- Sites interstitiels octaédriques vacants en : $z = 1/4$ et en $z = 3/4$.

La structure $\text{Zr}_3\text{O}_{1+0}$ se décrit :

Groupe spatial : P6_322 (n° 182).

Maille :

$$a = \sqrt{3} \cdot a(\text{Zr}) = 5,6295 \text{ \AA};$$

$$c = c(\text{Zr}) = 5,1975 \text{ \AA}.$$

Maille contenant : 2 Zr_3O :

2 O en 2 (c) : 1/3, 2/3, 1/4; 2/3, 1/3, 3/4;

6 Zr en 6 (g) : x, 0, 0; ..., etc.

avec x : 1/3.

La figure 30 donne une représentation de cette structure en projection cotée sur le plan de base.

Cette structure est isomorphe des structures Ni_3N^{29} et $\varepsilon\text{Fe}_3\text{N}^{30}$.

Si l'on considère les atomes d'oxygène seuls, leur répartition est telle que dans chaque plan {0001} des sites interstitiels octaédriques, un tiers des sites sont occupés par l'oxygène en un réseau plan hexagonal (fig. 33) et que les plans d'oxygène ainsi obtenus s'empilent selon une séquence compacte du type /AB/AB/A ... soit une séquence hexagonale compacte (fig. 34).

La description donnée par Holmberg n'est toutefois pas entièrement satisfaisante, car elle ne tient pas compte du fait que cette structure n'est décelable que pour des compositions d'alliages supérieures à 25 atomes %, soit

TABLEAU VIII

Raies de diffraction de la structure $\text{Zr}_3\text{O}_{1-x}$ ($\lambda \text{ Cu K}\alpha$)

<i>h. k. l.</i> Zr_3O	<i>h. k. l.</i> $\text{Zr}_3\text{O}_{1-x}$	$\text{Sin}^2\theta$ calculé	I calculée	I observée
—	10.2	0,03472	4,13	F
—	10.4	0,06400	0,36	ff
10.0	11.0	0,07488	18,23	FF
00.2	00.6	0,08785	22,50	FF
10.1	11.3	0,09684	100,00	FFF
—	20.2	0,10960	0,01	—
—	20.4	0,13888	0,86	m
10.2	11.6	0,16273	18,49	FF
—	21.1	0,17716	0,40	f
—	10.8	0,18112	0,04	—
—	21.2	0,18448	0,16	ff
—	21.4	0,21376	0,28	fi
11.0	30.0	0,22463	19,08	FF
—	21.5	0,23572	0,24	ff
—	20.8	0,25600	0,27	fi
—	10.10	0,26896	0,13	—
10.3	11.9	0,27253	18,79	FF
—	21.7	0,29428	0,08	fff
20.0	22.0	0,29951	2,15	F
11.2	30.6	0,31248	18,14	FF
20.1	22.3	0,32147	14,09	FF
—	31.1	0,32691	0,17	fff
—	21.8	0,33088	0,11	—
—	31.2	0,33423	0,39	f
—	20.10	0,34384	0,00	—
00.4	00.12	0,35140	2,92	F

pour des formules du type $\text{Zr}_3\text{O}_{1+x}$ (chap. I, tab. III). Holmberg ne précise pas la position des x atomes d'oxygène excédentaires par rapport à la formule $\text{Zr}_3\text{O}_{1+0}$. On peut penser qu'ils se distribuent statistiquement dans tous les sites interstitiels octaédriques vacants de la structure $\text{Zr}_3\text{O}_{1+0}$. Nous verrons, au cours de la comparaison des surstructures zirconium-oxygène, quelle modification doit être apportée à ce point de vue et sa répercussion sur la description de la structure $\text{Zr}_3\text{O}_{1+x}$.

2) Surstructure $\text{Zr}_3\text{O}_{1-x}$

Nous avons observé^{26, 27} (chap. I, tab. 3) et décrit^{28, 31} la surstructure $\text{Zr}_3\text{O}_{1-x}$ pour la composition de 25 atomes % soit la formule $\text{Zr}_3\text{O}_{1-0}$.

Le diagramme de poudre (tab. 8) est indicé avec une maille multiple de la maille de base du zirconium α . Ses dimensions sont :

$$a = \sqrt{3} \cdot a(\text{Zr}) = 5,6295 \text{ \AA};$$

$$c = 3 \cdot c(\text{Zr}) = 15,5925 \text{ \AA}.$$

Le groupe d'espace le plus symétrique compatible avec les extinctions sélectives observées ($-h + k + l = 3n$) et avec l'empilement des atomes de zirconium est $R\bar{3}c$.

L'empilement des atomes métalliques est déterminé par une séquence hexagonale compacte, ce qui conduit à placer le zirconium en position 18 (e) avec en première approximation $x = 1/3$. L'oxygène doit alors occuper la position 6 (b) qui correspond à des interstices octaédriques de l'empilement métallique.

La règle d'extinction sélective concernant les atomes d'oxygène placés en 6 (b) est telle que $h \cdot k \cdot l : 1 = 2n$. L'existence des raies de surstructure $(21\bar{3}1)$, $(21\bar{3}5)$, $(21\bar{3}7)$ et $(31\bar{4}1)$ ne peut donc s'interpréter que comme résultant d'une distorsion du réseau de zirconium. Pour rendre compte des intensités observées on est amené à attribuer au paramètre de position x du zirconium en 18 (e) une valeur supérieure à $1/3$. L'affinage de la structure a été effectué pour une valeur $x = 0,34$ et on constate que les intensités calculées sont en bon accord avec celles observées (tab. VIII).

La structure $\text{Zr}_3\text{O}_{1-0}$ se décrit donc :

Groupe spatial $R\bar{3}c$ (n° 167).

Maille :

$$a = \sqrt{3} \cdot a(\text{Zr}) = 5,6295 \text{ \AA};$$

$$c = 3 \cdot c(\text{Zr}) = 15,5295 \text{ \AA}.$$

Maille contenant 6 Zr_3O :

6 O en 6 (b) : 0, 0, 0; 0, 0, 1/2;

18 Zr en 18 (e) : x , 0, 1/3, etc.

avec $x = 0,34$ ($x > 1/3$).

Lacunaire en oxygène, cette structure se formule $\text{Zr}_3\text{O}_{1-x}$. Elle correspond à une répartition statistique des x lacunes d'oxygène dans les sites 6 (b).

La figure 31 donne une représentation de cette structure en projection cotée sur le plan de base. Une étude entreprise par diffraction électronique³² confirme cette disposition des atomes de zirconium et d'oxygène.

Si l'on considère les atomes d'oxygène seuls, leur répartition est telle que dans chaque plan $\{0001\}$ des sites interstitiels octaédriques, un

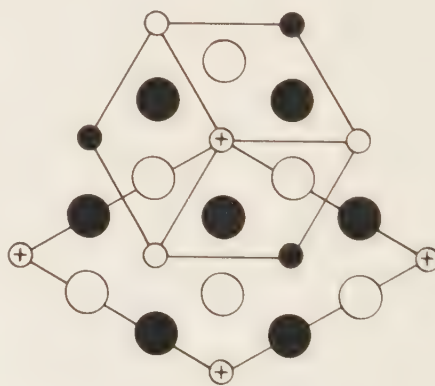


FIG. 31

Projection sur le plan de base (0001)
de la structure $\text{Zr}_3\text{O}_{1-x}$.

- Zirconium en : $z = 3/12, 7/12, 11/12$.
- Zirconium en : $z = 1/12, 5/12, 9/12$.
- ⊕ Oxygène en : $z = 0,6/12$.
- Oxygène en : $z = 4/12, 10/12$.
- Oxygène en : $z = 2/12, 8/12$.

tiers des sites sont occupés par l'oxygène en un réseau plan hexagonal (fig. 33) et que les plans d'oxygène ainsi obtenus s'empilent selon une séquence compacte du type ABC/ABC/A..., soit une séquence cubique à faces centrées.

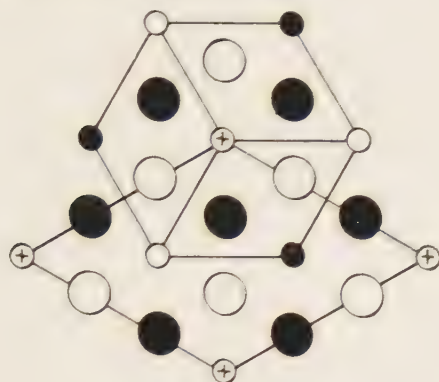


FIG. 32

Projection sur le plan de base (0001)
de la structure Zr_3O_1 .

- Zirconium en : $z = 0,4/24, 8/24, 12/24, 16/24, 20/24$.
- Zirconium en : $z = 2/24, 6/24, 10/24, 14/24, 18/24, 22/24$.
- ⊕ Oxygène en : $z = 3/24, 7/24, 17/24, 21/24$.
- Oxygène en : $z = 1/24, 5/24, 11/24, 15/24$.
- Oxygène en : $z = 9/24, 13/24, 19/24, 23/24$.

Par ailleurs, l'examen des positions géométriques des atomes dans la maille montre que chaque atome de zirconium possède comme plus proches voisins deux atomes d'oxygène. Or, contrairement aux considérations d'encombrement stérique qui voudraient que l'atome de zirconium s'écarte des deux atomes d'oxygène voisins, la valeur de x supérieure à $1/3$ implique que le zirconium se rapproche de ces atomes d'oxygène. Ceci s'interprète en admettant une polarisation des atomes d'oxygène et de zirconium. La liaison zirconium-oxygène dans cette structure serait donc partiellement ionique.

3) Surstructure Zr_3O_1

Nous avons observé^{26, 27, 28} (chapitre I, tableau 3) et décrit²³ la surstructure Zr_3O_1 .

Le diagramme de poudre (tableau 9) est indiqué avec une maille multiple de la maille de base du zirconium α . Ses dimensions sont :

$$a = \sqrt{3} \cdot a(\text{Zr}) = 5,6295 \text{ \AA};$$

$$c = 6 \cdot c(\text{Zr}) = 31,1850 \text{ \AA}.$$

Les indices attribués sur la base de cette maille aux raies observées sont tels que

$h + k + l = 3n$. Le groupe d'espace de cette structure est donc un groupe rhomboédrique R.

Nous admettrons que les atomes d'oxygène se distribuent dans les sites interstitiels octaédriques de façon à ne pas occuper simultanément deux sites superposés dans la direction de l'axe c . Pour étayer cette hypothèse, nous remarquerons que cela correspondrait à la formation d'une paire de plus proches voisins, incompatible avec une ionisation partielle de l'oxygène dans ces surstructures, mise en évidence notamment dans la structure Zr_3O_{1-x} . De plus, la diffusion par l'intermédiaire des sites interstitiels octaédriques étant aisée³⁴, une telle paire de plus proches voisins serait aisément détruite par saut d'un atome d'oxygène dans le site directement supérieur, ou inférieur selon le cas. Cette condition est effectivement réalisée dans les surstructures Zr_3O_{1+x} , Zr_3O_{1-x} ainsi que dans les surstructures Ti_2O , Ti_3O et Ti_6O .

Nous admettrons de plus que la condition précédente est satisfaite dans la structure intermédiaire Zr_3O_1 de la même façon que dans les structures Zr_3O_{1-x} et Zr_3O_{1+x} . C'est-à-dire que dans chaque plan {0001} des sites interstitiels octaédriques, un tiers des sites sont occupés par l'oxygène en un réseau plan hexagonal et que les plans d'oxygène ainsi obtenus s'em-

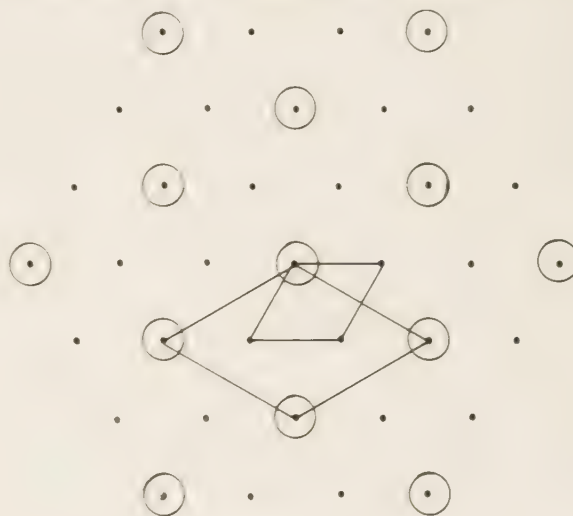


FIG. 33

Distribution des atomes d'oxygène dans un des plans {0001} des sites interstitiels octaédriques des structures Zr_3O_{1-x} , Zr_3O_1 et Zr_3O_{1+x} .

○ Atomes d'oxygène.

● Sites interstitiels octaédriques.

TABLEAU IX

Raies de diffraction de la surstructure Zr_3O_1
(λ CuK α)

h, k, l Zr α	h, k, l Zr ₃ O ₁	$\sin^2 \theta$ calculé	observée I
—	00.3	0,00549	—
—	00.6	0,02196	—
—	10.1	0,02557	—
—	10.2	0,02740	m
—	10.4	0,03472	—
—	10.5	0,04021	m
—	00.9	0,04941	—
—	10.7	0,05485	f
—	10.8	0,06400	—
10.0	11.0	0,07488	FF
—	11.3	0,08037	—
—	10.10	0,08596	—
00.2	00.12	0,08784	FF
10.1	11.6	0,09684	FFF
—	10.11	0,09877	—
—	20.1	0,10045	—
—	20.2	0,10228	—
—	20.4	0,10960	—
—	20.5	0,11509	fff
—	11.9	0,12429	—
—	10.13	0,12805	—
—	20.7	0,12973	m
—	00.15	0,13725	fff
—	20.8	0,13888	—
—	10.14	0,14452	—
—	20.10	0,16084	—
10.2	11.12	0,16273	FF
—	20.11	0,17365	—
—	21.1	0,17533	ff
—	21.2	0,17716	—
—	10.16	0,18112	—
—	21.4	0,18448	ff
—	21.5	0,18997	ff
—	00.18	0,19766	—
—	10.17	0,20125	—
—	20.13	0,20293	—
—	21.7	0,20461	ff
—	11.15	0,21213	—
—	21.8	0,21376	fff
—	20.14	0,21940	—
11.0	30.0	0,22463	FF

pillent selon une séquence compacte. Une étude entreprise par diffraction électronique²² confirme cette hypothèse.

Dans la maille adoptée, cette séquence compacte correspond à une succession de 12 plans. On démontre²² que seule la séquence

/ABABCACABCBC/... est compatible avec un groupe d'espace R.

Dans ces conditions, les positions des atomes de zirconium et d'oxygène dans la maille sont déterminées. La figure 32 donne une représentation en projection cotée sur le plan de base de cette structure.

La structure Zr_3O_1 peut se décrire :

Groupe spatial : R 3 2 (N° 155).

Maille :

$$a = \sqrt{3} \cdot a(\text{Zr}) = 5,6295 \text{ \AA};$$

$$c = 6 \cdot c(\text{Zr}) = 31,1850 \text{ \AA}.$$

Maille contenant : 12 Zr_3O :

12 O en 6 (c) : 0, 0, z; 0, 0, $\bar{z}$,
avec $z = 3/24$ et $\bar{z} = 7/24$.

9 Zr en 9 (d) : x, 0, 0, etc.

avec $x = 1/3$.

9 Zr en 9 (e) : x, 0, 1/2, etc.

avec $x = 1/3$.

18 Zr en 18 (f) : x, y, z, etc

avec $x = 2/3$, $y = 0$, $z = 2/24$.

4) Comparaison des surstructures zirconium-oxygène

Considérées comme stœchiométriques, c'est-à-dire les formules Zr_3O_{1-0} , Zr_3O_1 et Zr_3O_{1+0} , les surstructures Zr_3O_{1-x} , Zr_3O_1 et Zr_3O_{1+x} sont définies par un sous-réseau des atomes d'oxygène correspondant à un empilement compact. Ces empilements compacts sont réalisés d'une façon très semblable : dans chaque plan {0001} des sites interstitiels octaédriques, un tiers des sites sont occupés par l'oxygène en un réseau plan hexagonal (fig. 33), et les plans d'oxygène ainsi obtenus s'empilent selon une séquence compacte. Seul le type de séquence adopté différencie ces trois surstructures. Ces séquences sont (fig. 34) :

Zr_3O_{1-x} : /ABC/ABC/A...

séquence cubique à faces centrées.

Zr_3O_1 : /ABABCACABCBC/A...

Zr_3O_{1+x} : /AB/AB/A...

séquence hexagonale compacte

L'existence de ces diverses séquences se comprend bien si l'on tient compte du fait que ces structures ne sont pas stoechiométriques et qu'il faut placer dans la maille des atomes d'oxygène qui ne sont pas en position de sur-structure, sans pour autant créer une paire de plus proches voisins. Cette dernière condition a été explicitée au cours de la description de la structure Zr_3O_1 . Dans la figure 34 nous avons noté $\square$ les sites interstitiels octaédriques dans lesquels on peut placer un atome d'oxygène excédentaire sans créer une paire de plus proches voisins. Ces sites $\square$ n'existent que dans les portions d'empilement correspondant à une séquence /AB/AB/A... Il n'en existe pas dans la structure Zr_3O_{1-x} , on

en trouve quelques-uns dans la structure Zr_3O_1 et ils sont plus nombreux dans la structure Zr_3O_{1+x} . Le nombre de ces sites $\square$ dans ces trois structures est donc bien en relation avec la composition d'alliage pour laquelle elles se forment (v. chap. 1, tab. III).

Par ailleurs, on peut se rendre compte que ce sont les atomes d'oxygène excédentaires qui créent des portions d'empilement correspondant à une séquence /AB/AB/A... Nous pouvons en esquisser le mécanisme qui ne fait appel qu'à la diffusion par l'intermédiaire des sites interstitiels octaédriques, diffusion aisée comme nous l'avons vu au cours de la description de la structure Zr_3O_1 . Si l'on place un

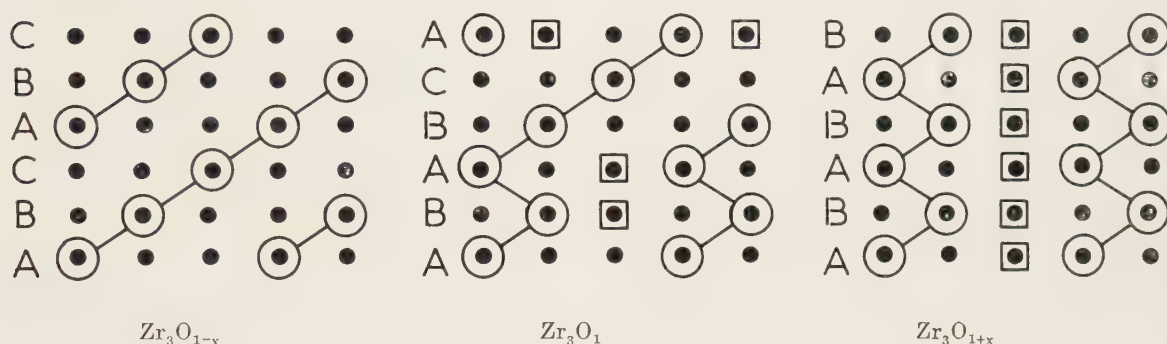


FIG. 34

Distribution de l'oxygène dans un des plans $\{10\bar{1}0\}$ des sites interstitiels octaédriques du zirconium α pour les structures Zr_3O_{1-x} , Zr_3O_1 et Zr_3O_{1+x} .

● Sites interstitiels octaédriques.

○ Atomes d'oxygène.

□ Sites vacants dans lesquels les atomes d'oxygène excédentaires peuvent se placer sans créer une paire de plus proches voisins.

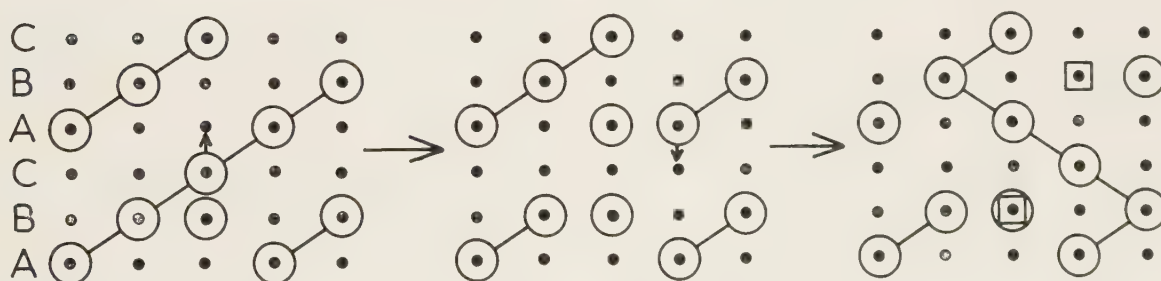


FIG. 35

Mécanisme de formation d'un germe d'empilement AB/AB/A... par un atome d'oxygène excédentaire placé dans l'empilement /ABC/ABC/... de la structure Zr_3O_1 .

● Sites interstitiels octaédriques d'un plan $\{10\bar{1}0\}$ du zirconium α .

○ Atomes d'oxygène.

□ Sites dans lesquels l'atome d'oxygène excédentaire peut se placer sans créer une paire de plus proches voisins.

atome d'oxygène excédentaire dans un site vacant de la structure Zr_3O_{1-x} , la paire de plus proches voisins formée se détruira par saut d'un des atomes d'oxygène dans le site directement supérieur, ou inférieur selon le cas. Après réajustement des atomes d'oxygène autour de ce défaut, on observe l'apparition d'un germe d'empilement $/AB/AB/A \dots$ l'atome d'oxygène excédentaire se plaçant dans le site possible $\square$ ainsi formé (fig. 35). Si alors on augmente le nombre d'atomes d'oxygène excédentaires, on voit se développer le pourcentage de séquence $/AB/AB/A \dots$ et l'on passe ainsi progressivement de la structure Zr_3O_{1-x} à la structure Zr_3O_{1+x} , en passant par la structure intermédiaire Zr_3O_1 . On peut noter que le mécanisme que nous venons d'esquisser est très analogue à celui que l'on observe dans l'effet Suzuki, où une impureté provoque un défaut d'empilement dans un réseau métallique et se trouve piégée dans ce défaut d'empilement.

De ces observations résultent deux remarques.

REMARQUE 1. — La figure 34 montre clairement que dans la structure Zr_3O_{1+x} les sites possibles $\square$ n'existent qu'en position C. Les x atomes d'oxygène excédentaires par rapport à la formule Zr_3O_{1+0} ne peuvent donc se situer que dans ces positions C. Afin de ne pas créer une paire de plus proches voisins les atomes d'oxygène peuvent occuper, au maximum, la moitié de ces sites $\square$. On serait alors conduit à une structure de formule Zr_2O , isomorphe de la structure ϵFe_2N^{30} .

La solubilité maximum de l'oxygène dans le zirconium α est de 29 atomes %, alors que cette structure Zr_2O correspondrait à une composition d'alliage de 33 atomes %. C'est pourquoi il est impossible d'observer cette surstructure Zr_2O stoechiométrique.

Cependant, une description plus complète de la structure Zr_3O_{1+x} serait obtenue en la faisant dériver de cette structure Zr_2O comportant des lacunes dans le réseau de l'oxygène. La structure Zr_3O_{1+x} serait alors formulée Zr_2O_{1-x} . Sa description serait la même que celle de la structure ϵFe_2N^{30} .

REMARQUE 2. — Nous avons esquissé un mécanisme de passage de la structure Zr_3O_{1-x} à la structure Zr_3O_{1+x} . La structure Zr_3O_1 y apparaît comme une des structures intermédiaires parmi d'autres.

On peut effectivement imaginer l'existence d'une grande variété de structures de formule

Zr_3O , toutes définies par un empilement compact du sous-réseau des atomes d'oxygène, pour lesquelles les séquences d'empilement seraient extrêmement diverses.

Un tel phénomène s'observe dans de nombreux composés. Il est particulièrement spectaculaire dans le cas du polymorphisme du carbure de silicium SiC^{35} .

IV. — COMPARAISON DES SURSTRUCTURES TITANE-OXYGÈNE ET ZIRCONIUM-OXYGÈNE

1) Loi de distribution ordonnée des atomes d'oxygène

Nous avons vu que les surstructures titane-oxygène et zirconium-oxygène résultent d'une répartition ordonnée des atomes d'oxygène et des lacunes dans les sites interstitiels octaédriques de l'empilement hexagonal compact des atomes métalliques.

L'étude cristallographique de ces surstructures nous a montré que cette répartition obéissait à une loi : deux sites interstitiels octaédriques superposés dans la direction de l'axe C ne peuvent pas être simultanément occupés par des atomes d'oxygène³³. Une loi identique s'observe dans le cas de la phase $\epsilon Fe-N^{30}$. Il semble donc que cette loi s'étende à toutes les solutions solides interstitielles résultant d'une distribution des atomes en insertion dans les sites interstitiels octaédriques d'un empilement hexagonal compact d'atomes métalliques.

De cette loi résulte tout d'abord que seule une moitié des sites interstitiels octaédriques peuvent être occupés par des atomes d'oxygène. La solubilité maximum de l'oxygène dans ces solutions solides ne peut donc dépasser la composition de 33,3 atomes % correspondant à une formule M_2O (M désignant le métal). C'est celle que l'on atteint effectivement dans le cas des alliages titane-oxygène.

Par ailleurs, on peut se rendre compte que pour obéir à cette loi, la distribution des atomes d'oxygène doit suivre deux modes fondamentaux de répartition ordonnée :

a) Les atomes d'oxygène peuvent se répartir dans les plans $\{0001\}$ des sites interstitiels octaédriques selon une alternance de plans où

tous les sites sont vacants et de plans où certains sites, au maximum tous, sont occupés. C'est le cas des surstructures titane-oxygène.

b) Les atomes d'oxygène peuvent se répartir dans les sites interstitiels octaédriques en un sous-réseau correspondant à un empilement compact. C'est le cas des surstructures zirconium-oxygène.

2) Liaison métal-oxygène

La distribution ordonnée des atomes d'oxygène entraîne une distorsion du réseau métallique.

Dans le cas de la structure Zr_3O_{1-x} , cette distorsion se fait conformément à des considérations de polarisation de l'oxygène et du métal. Ceci s'interprète en admettant une ionisation de la liaison zirconium-oxygène dans ces structures³¹.

Par contre, dans le cas des surstructures titane-oxygène, cette distorsion se fait conformément à des considérations d'encombrement stériques.

Dans ces surstructures, la liaison zirconium-oxygène serait davantage ionisée que la liaison titane-oxygène²⁸.

3) Motif de base des surstructures titane-oxygène et zirconium-oxygène

Il apparaît que le mode de distribution ordonnée adopté par les atomes d'oxygène dans les surstructures titane-oxygène et zirconium-oxygène n'est absolument pas équivalent.

Cependant, ces diverses surstructures peuvent se décrire comme provenant de l'arrangement ordonné d'un même motif de base M_6O ($M = Ti, Zr$) constitué par un atome d'oxygène situé au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par les atomes de métal²⁸.

Ce même motif M_6O se distribuerait différemment dans la maille selon que M est le titane ou le zirconium en raison des différences existantes entre les liaisons titane-oxygène et zirconium-oxygène.

Appliquée à ce motif, la loi de distribution ordonnée des atomes d'oxygène prend une forme plus complète : dans ces surstructures, deux motifs octaédriques M_6O peuvent avoir en commun une arête ou sommet, ils ne peuvent en aucun cas être accolés par une face.

4) Transformation $Ti_{\alpha_{sol. sol. sat. en O}} \rightarrow TiO_{cfc}$

Sous cette dernière forme, la loi que nous avons énoncée permet de rendre compte très simplement de la transformation de la solution solide titane α -oxygène saturée en oxygène en l'oxyde TiO de structure cubique à faces centrées lorsque la teneur en oxygène augmente.

Dans l'empilement hexagonal compact des atomes de titane de la solution solide titane α -oxygène les sites interstitiels octaédriques sont placés de telle sorte qu'ils sont accolés par une face (fig. 24). En conséquence, seule la moitié de ces sites peuvent être occupés par des atomes d'oxygène. Lorsque tous ces sites autorisés sont occupés par des atomes d'oxygène, on obtient la solution solide saturée en oxygène ordonnée selon la structure Ti_2O .

Par contre, dans l'empilement cubique compact des atomes de titane de l'oxyde TiO_{cfc} les sites interstitiels octaédriques n'ont que des arêtes en commun. Ils sont donc tous susceptibles d'accueillir un atome d'oxygène en insertion. Dans ce cas, on obtient le monoxyde TiO_{cfc} stoechiométrique.

Si l'on considère l'empilement des atomes de titane dans les deux phases, il apparaît donc qu'une moitié des sites interstitiels octaédriques interdits dans la séquence $/AB/AB/A \dots$ de la structure hexagonale compacte deviennent autorisés dans la séquence $/ABC/ABC/A \dots$ de la structure cubique compacte. La transformation :



permet donc aux atomes d'oxygène de trouver des sites interstitiels octaédriques supplémentaires dans lesquels ils peuvent entrer en insertion tout en respectant la loi énoncée.

On peut se rendre compte que ce sont les atomes d'oxygène excédentaires par rapport à la formule Ti_2O qui provoquent la transformation :



En effet, dès que l'on dépasse la composition de 33,3 atomes % d'oxygène, des atomes d'oxygène devraient obligatoirement se placer dans les plans {0001} des sites interstitiels octaédriques vacants de la structure Ti_2O . En raison de la distorsion du réseau de titane dans la structure Ti_2O , ces sites sont trop petits pour accueillir des atomes d'oxygène. Ces atomes d'oxygène provoquent donc un cisaillement dans l'empilement des atomes de titane qui passe ainsi de la séquence /AB/AB/A... à la séquence /ABC/ABC/A... Ce cisaillement se ferait selon un mécanisme analogue à celui de la transformation allotropique du cobalt, et on comprend bien alors la raison des relations d'épitaixie parfaite qui existent entre la solution solide α saturée en oxygène et le monoxyde TiO_{etc} (v. chap. I).

5) Conclusion générale

En conclusion, nous proposerons une loi générale concernant les solutions solides interstitielles résultant de la distribution d'atomes en insertion dans les sites interstitiels octaédriques d'un empilement compact d'atomes métalliques.

Nous dirons que la structure de ces solutions solides peut se décrire comme résultant de la distribution dans la maille d'un

motif M_6I constitué par un atome interstitiel I situé au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des atomes de métal M. La distribution de ce motif dans la maille peut être ordonnée ou non, mais doit être de toutes façons telle qu'en aucun cas deux octaèdres M_6I soient accolés par une face.

REMARQUE. — La structure du nitrure de tantale Ta_5N_6 a été décrite par Gilles³⁶ et Fontbonne³⁷. Dans ce composé les atomes de tantale adoptent un empilement compact défini par la séquence /ABAC/A... et les atomes d'azote occupent tous les sites interstitiels octaédriques de cet empilement compact.

La loi que nous avons proposée semble donc être mise en défaut dans ce nitrure.

En réalité, on observe la présence de lacunes dans le réseau du tantale. Ces lacunes sont ordonnées dans la maille de telle sorte qu'on ne peut pas trouver de motifs Ta_6N complets. Les atomes d'azote se trouvent bien situés au centre d'un interstice octaédrique, mais seuls cinq des sommets de cet octaèdre sont occupés par des atomes de tantale, le sixième sommet étant lacunaire. Dans ce nitrure, le motif est donc $(Ta_5 \square) N$.

La loi que nous avons proposée n'est donc pas mise en défaut. Au contraire, elle peut permettre d'interpréter l'existence de lacunes et leur distribution ordonnée, dans le réseau des atomes de tantale du nitrure Ta_5N_6 .

CHAPITRE III

Caractéristiques mécaniques des solutions solides homogènes titane alpha-oxygène et zirconium alpha-oxygène

Nous avons mis en évidence (chapitre I) l'existence d'un certain nombre de surstructures titane-oxygène et zirconium-oxygène par des méthodes de diffraction X. Au cours de la description de ces surstructures (chapitre II), nous avons vu qu'il pouvait en exister d'autres, non décelables par ces méthodes. Aussi avons-nous cherché une propriété physique des solutions solides de l'oxygène dans le titane α ou le zirconium α sensible aux phénomènes d'ordre qui nous permettrait de suivre l'apparition de ces surstructures. Nous avons pensé aux propriétés mécaniques de ces solutions solides et ce chapitre sera consacré à leur étude.

Ces solutions solides sont fragiles. Nous proposerons tout d'abord une analyse de la nature de cette fragilité.

En raison de cette fragilité, le seul essai mécanique accessible est la microdureté : nous étudierons donc cette propriété des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène. Nous verrons dans quelle mesure elle est sensible aux phénomènes d'ordre.

I. — ÉTUDE DE LA FRAGILITÉ DES ALLIAGES TITANE α -OXYGÈNE ET ZIRCONIUM α -OXYGÈNE

1) Rappel sur la théorie générale de la rupture

Lorsqu'un solide est soumis à des contraintes extérieures, il est, selon le niveau de ces contraintes, le siège de divers phénomènes. Il peut se déformer élastiquement. Eventuellement il peut se déformer plastiquement. Enfin il peut se diviser en deux ou

plusieurs parties. C'est ce dernier phénomène que l'on appelle la rupture.

La rupture est évidemment un phénomène d'une importance technologique considérable dans l'utilisation pratique des matériaux. C'est pourquoi de très nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de ce phénomène, soit pour connaître le niveau de contrainte au-dessus duquel le matériau ne peut pas être utilisé sans se rompre, soit dans l'espoir de trouver un procédé permettant d'élever le niveau de contrainte provoquant la rupture.

A l'heure actuelle on distingue une très grande variété de modes de rupture selon les propriétés physico-chimiques des matériaux. De nombreuses théories, parfois contradictoires, permettent de rendre compte de leur mécanisme.

Ces théories sont toutes en accord avec celle de Griffith³⁸ pour reconnaître que la rupture d'un solide se produit en deux étapes. Sans en expliciter le mécanisme selon ces diverses théories, nous rappellerons simplement ces deux étapes :

1° Dans un premier temps, l'action des contraintes extérieures provoque la formation d'une microfissure dans le solide. Cette microfissure porte communément le nom de « fissure de Griffith ».

2° Dans un deuxième temps, dès que sous l'action des contraintes extérieures cette fissure a dépassé une taille critique, elle s'étend à l'ensemble du solide qui se trouve de ce fait séparé en deux parties.

L'énergie globale E_G nécessaire pour provoquer la rupture d'un solide comporte deux termes : une énergie E_N de nucléation d'une microfissure et une énergie E_P de propagation de cette fissure. On écrit :

$$E_G = E_N + E_P.$$

2) Considérations générales sur la fragilité des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène

a) Absence de plasticité des alliages.

Les poudres nécessaires pour réaliser les diagrammes de diffraction X des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène étaient obtenues par broyage des lingots dans un mortier d'agate (chap. I). Ce traitement de broyage correspond évidemment à une déformation considérable des lingots.

Cependant, dès les teneurs en oxygène de 10 atomes %, cette déformation n'entraîne pas d'écrouissage de l'alliage, c'est-à-dire de déformation interne du réseau cristallin. En effet, les raies de diffraction des diagrammes de rayons X demeurent parfaitement fines (fig. 3 et 14).

Cette constatation montre tout d'abord que la présence d'atomes d'oxygène en insertion dans le réseau du zirconium ou du titane inhibe totalement les modes de déformation plastique de ces métaux qui sont essentiellement le glissement et le maclage.

On peut en conclure, en outre, que la déformation des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène se produit par rupture dans le domaine de déformation élastique de ces matériaux.

b) Présence de fissures dans les alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène.

Au cours de leurs refroidissements, les alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène sont soumis à des contraintes d'origine thermique. L'absence de plasticité des alliages ne permet pas à ces contraintes de se relaxer par déformation plastique. Il s'ensuit une fissuration qui rend impossible l'obtention de lingots absolument sains. On constate micrographiquement (fig. 36) la présence constante de microfissures au sein des alliages^{27, 28}.

On peut noter que ces fissures sont intragranulaires et qu'elles traversent les joints de grains sans en être affectées. La fragilité des

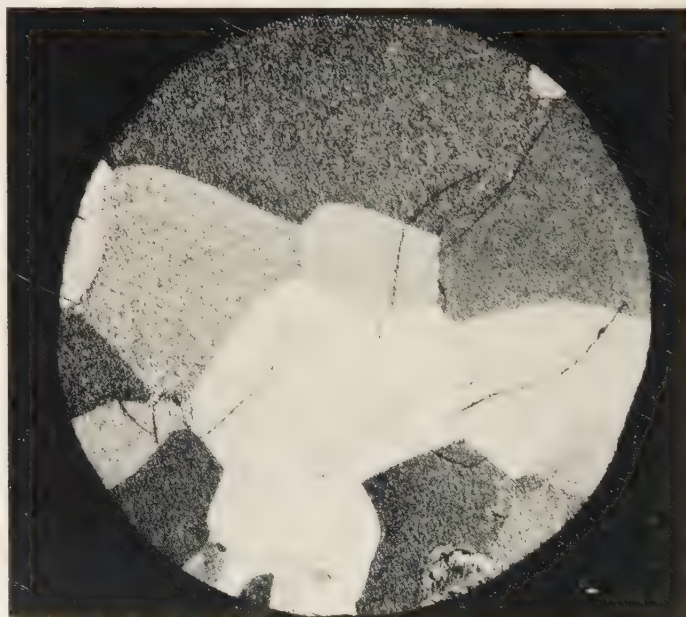


FIG. 36

Coupe d'un barreau d'alliage titane-oxygène à 25 atomes % élaboré par zone flottante montrant la fissuration du lingot. Lumière polarisée.



Fig. 37
Rupture conchoïdale d'un alliage titane-oxygène à 25 atomes %
brisé par impact. Lumière naturelle.

× 120



Fig. 38
Rupture conchoïdale d'un échantillon de verre brisé
par impact. Lumière naturelle.

× 60

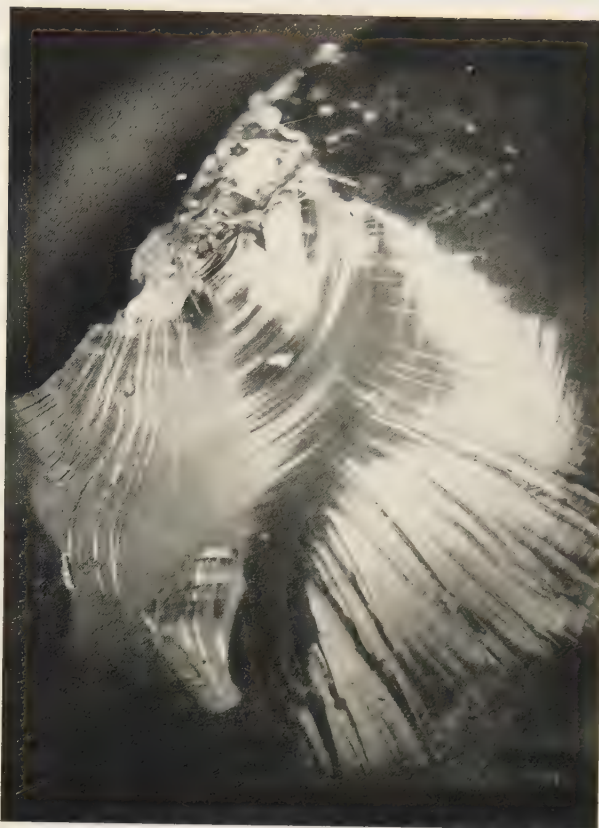


Fig. 39
Rupture conchoïdale d'un monocristal de soufre brisé
par impact. Lumière naturelle.

× 25

solutions solides titane-oxygène et zirconium-oxygène ne peut donc pas être interprétée comme provenant d'une fragilisation intergranulaire.

On remarque également que ces fissures ne présentent pas d'orientation bien définie au sein de chacun des grains. Leur germination est donc indépendante des propriétés cristallines des solutions solides titane-oxygène et zirconium-oxygène.

La présence de ces fissures intervient certainement dans la fragilité des solutions solides titane-oxygène et zirconium-oxygène. En effet, elles peuvent toutes servir d'amorce à la propagation d'une rupture, et donc jouer le rôle de fissure de Griffith. L'énergie globale nécessaire pour provoquer la rupture de ces alliages se trouve donc réduite au terme d'énergie de propagation des fissures, le terme d'énergie de nucléation des fissures n'intervenant pas. La rupture de ces alliages s'en trouve donc d'autant facilitée.

3) Mécanisme de rupture des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène

Des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène ont été déformés à température ambiante selon deux modes d'application des contraintes : brutalement par impact, ou progressive-

ment à l'aide du pénétrateur d'un microduremètre. L'examen micrographique des ruptures ainsi obtenues nous a permis d'en analyser le mécanisme.

a) Déformation par impact : rupture conchoïdale.

L'aspect micrographique des fractures obtenues par impact (fig. 37), est caractéristique d'une rupture conchoïdale. Des aspects identiques s'observent dans des corps amorphes, tels que le verre (fig. 38) ou cristallisés comme le soufre (fig. 39).

Ces ruptures conchoïdales sont bien connues des minéralogistes. Leur surface n'en est pas plane, mais se présente au contraire sous la forme d'une cupule convexe ou concave. La surface de ces cupules est marquée par des ondes concentriques centrées sur le point d'impact (fig. 39). On observe, en outre, perpendiculairement à ces ondes, le développement de stries présentant un aspect caractéristique en « baïonnettes » (fig. 37).

Dans son étude de la rupture des verres, Poncelet donne une interprétation de l'aspect des ruptures conchoïdales³⁹. De cette analyse assez complexe nous retiendrons simplement qu'elle ne fait appel qu'aux propriétés élastiques d'un solide continu homogène se brisant dans le domaine de déformation élastique.

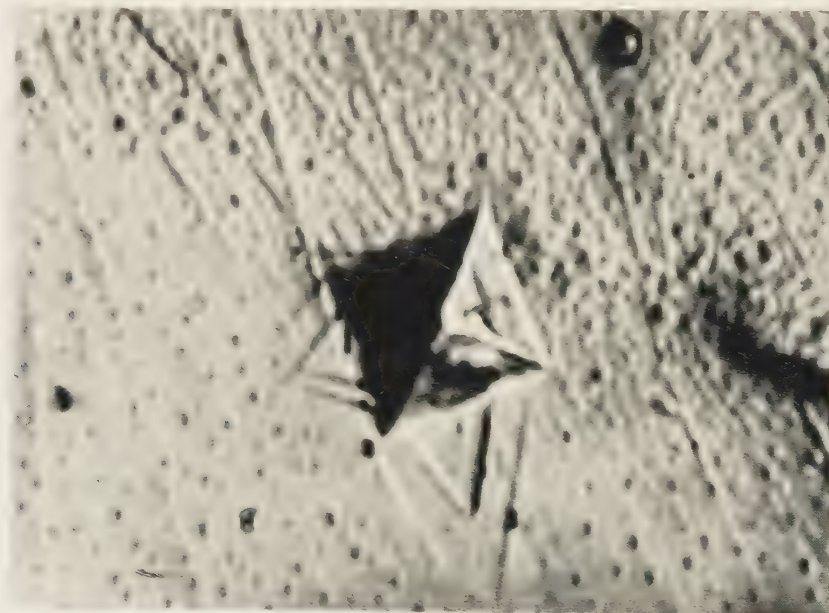


Fig. 40

× 2400

Etats provenant de la rupture par clivage sur le pourtour d'une empreinte de microdureté effectuée sur un alliage titane-oxygène. Lumière naturelle.

Ces aspects de rupture conchoïdale confirment donc l'inhibition complète des modes de déformation plastique du titane et du zirconium par les atomes d'oxygène en insertion dans le réseau métallique.

De plus, ces aspects montrent une certaine homogénéité de la répartition des liaisons dans les solutions solides titane-oxygène et zirconium-oxygène. Il importe en particulier de distinguer ce mode de rupture fragile des ruptures par clivage décrites par Gilman^{40, 41}. En effet, dans le clivage, la rupture se propage en suivant des plans cristallographiques simples,

et tient donc compte de l'anisotropie des propriétés du matériau cristallisé. La surface de rupture présente alors le faciès « en rivières » caractéristique du clivage, d'aspect nettement différent de celui des ruptures conchoïdales.

b) Déformation sous contrainte progressive : rupture par clivage.

L'application progressive des contraintes a été réalisée à l'aide d'un microduromètre Reichert équipé d'un diamant Vickers chargé sous 50 g.



FIG. 41 $\times 50$

Coupe d'une plaquette de titane oxydée une semaine à 800 °C en présence de traces d'hydrogène. On note les pointés de microdureté effectués dans la solution solide directement sous-jacente aux oxydes, et les précipités d'hydrure dans les zones plus profondes. Lumière polarisée.



FIG. 42 $\times 240$

Coupe d'une plaquette de titane oxydée une semaine à 800 °C. On note les éclats sur le pourtour des empreintes et les précipités d'hydrure qui ont servi à déterminer l'orientation du grain. Lumière naturelle.

L'examen micrographique des empreintes ainsi obtenues révèle la présence d'éclats sur leur pourtour. On remarque que ces éclats possèdent des formes géométriques dont les bords sont des droites orientées selon des directions bien définies au sein de chacun des grains (fig. 40 et 42).

Nous avons cherché à préciser l'orientation des bords de ces éclats. A cette fin nous avons oxydé à 800 °C pendant une semaine un échantillon de titane massif en atmosphère d'oxygène contenant des traces d'hydrogène. Nous avons pu faire des empreintes de microdureté présentant des éclats dans la zone de diffusion de l'oxygène directement sous-jacente aux oxydes. Dans les zones plus profondes de l'échantillon sont présents des hydrures qui précipitent dans les plans {1010} et {1011}⁴² et dont les traces nous ont permis d'orienter les grains selon une méthode préconisée par Langeron⁴³ (fig. 41 et 42). Nous avons ainsi déterminé dans plusieurs grains l'orientation des bords des éclats comme correspondant aux traces des plans {1010} et {0001}.

Dans les matériaux ductiles, les contraintes induites par le pénétrateur du microduromètre se relaxent par déformation plastique et on observe des lignes de glissement ou des macles sur le pourtour des empreintes⁴⁴. Cela ne peut être le cas des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène qui ne se déforment que par rupture, ce qui explique la présence d'éclats sur le pourtour des empreintes effectuées sur ces alliages. Le fait que les bords de ces éclats présentent des orientations simples nous a conduit à interpréter cette rupture comme résultant du clivage des alliages selon les plans {1010} et {0001}.

La microdureté mesurée sur les alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène doit donc être reliée à leur contrainte critique de clivage²⁸. Le clivage est une déformation anisotrope et il doit en résulter des variations de la microdureté en fonction de l'orientation des grains. Nous avons effectué des pointés de microdureté dans plusieurs grains d'un alliage homogène, et si l'on observe une légère dispersion des mesures au sein d'un même grain due aux erreurs de lecture, on remarque surtout des différences notables de microdureté d'un grain à l'autre, mettant ainsi en évidence l'anisotropie de la dureté en fonction de l'orientation cristalline des grains (fig. 43)^{27, 28}.

Il apparaît donc que sous l'effet des contraintes induites par le pénétrateur du micro-

duromètre les alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène se clivent. La matière peut alors se déformer par déplacement des blocs clivés les uns par rapport aux autres afin de ménager un emplacement au diamant du microduromètre. Ce déplacement de la matière suit certainement un mécanisme analogue à celui qui a été analysé par Dyer dans le cas du cuivre ductile⁴⁵.

c) Discussion

L'observation de mécanismes de déformation par rupture des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène aussi différents que la rupture conchoïdale et la rupture par clivage peut paraître surprenante.

Nous dirons simplement qu'un choc correspond à une application de contraintes extrêmement intenses au point d'impact. La rapidité de la propagation de la rupture qui s'ensuit est telle qu'elle ne permet pas l'intervention de l'anisotropie des propriétés mécaniques du matériau cristallisé.

Cela n'est pas le cas lorsque les contraintes sont appliquées progressivement. L'anisotropie des propriétés mécaniques des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène peut alors intervenir. C'est pourquoi on observe alors des ruptures par clivage.

II). — VARIATION DE LA MICRODURETE DES ALLIAGES TITANE-OXYGÈNE ET ZIRCONIUM-OXYGÈNE

1) Rappel :

Signification physique de la microdureté mesurée sur ces alliages

L'étude de la fragilité des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène nous a montré que sous l'effet de contraintes induites progressivement ces alliages clivaient.

La microdureté mesurée sur ces alliages doit donc être rattachée à leur contrainte critique de clivage selon les plans {1010} et {0001}²⁸.

2) Méthode de mesure de la microdureté

L'essai de microdureté est une méthode d'étude des matériaux extrêmement précise, mais délicate, et nécessite donc que les mesures soient effectuées avec le plus grand soin²⁴.

Les mesures ont été réalisées avec un micro-duromètre Reichert équipé d'un diamant Vickers.

La charge optimale sous laquelle doivent être faites les mesures dépend du matériau étudié. Nous avons cherché à déterminer cette charge dans le cas des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène. A cette fin nous avons réalisé des mesures de microdureté sous des charges variant de 10 g à 100 g sur plusieurs alliages de diverses concentrations en oxygène et constaté que la droite de Meyer est correctement suivie pour des charges allant de 20 g à 90 g. Nous avons donc choisi de faire nos

chacun d'eux 50 pointés de microdureté répartis sur au moins 20 grains. Sur les courbes que nous présentons (fig. 44 et 45), sont reportées, d'une part, la valeur moyenne des 50 mesures qui donne la dureté globale de l'alliage et, d'autre part, les deux valeurs extrêmes mesurées qui rendent compte de l'anisotropie de dureté en fonction de l'orientation cristalline^{23, 26, 27, 28}.

3) Présentation des résultats

a) Alliages titane-oxygène^{23, 27, 28}

La variation de la microdureté des alliages titane-oxygène élaborés au four à arc en fonction de leur teneur en oxygène est présentée sur la figure 44 *a* pour les alliages bruts de solidification et sur la figure 44 *b* pour les alliages recuits sept semaines à 400 °C.

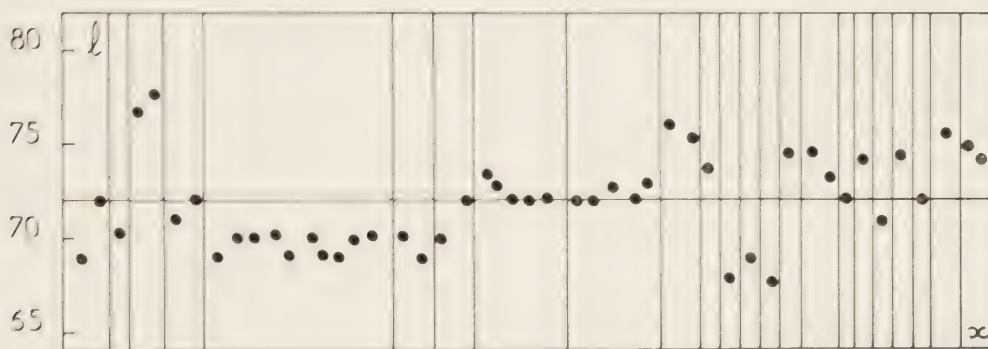


FIG. 43

Dispersion des pointés de dureté à la traversée de différents grains.

$d_u = 1 \times 0,164$; charge $P = 50$ g; dureté H kg/mm² = $1,8544$ Pg/ $d^2 \mu$.

mesures sous une charge de 50 g. Dans ces conditions on observe une faible dispersion des mesures au sein d'un même grain (fig. 43)^{27, 28}.

Par contre, l'anisotropie de dureté en fonction de l'orientation cristalline des grains entraîne des variations relativement importantes des mesures pour chacun des grains explorés (fig. 43)^{27, 28}.

Pour rendre compte au mieux de la dureté des alliages nous avons donc effectué sur

Les limites entre domaines monophasés et biphasés, déterminées par nos études de diffusion X (voir chap. I), sont schématisées par des droites verticales.

Dans le domaine biphasé Ti-TiO, du fait de la structure de Widmanstätten extrêmement fine des alliages (voir chap. I) il n'a pas été possible d'analyser sélectivement la dureté de l'une et l'autre des phases en présence. Les valeurs déterminées correspondent alors à une dureté globale du matériau biphasé.

b) Alliages zirconium-oxygène ^{26, 27, 28}.

La variation de la microdureté des alliages zirconium-oxygène en fonction de la concentration globale en oxygène est présentée sur la figure 45. La microdureté a été mesurée pour chacun des alliages élaborés au four à arc ou au four à plasma, soit à l'état brut de solidification (fig. 45 a), soit après recuit (fig. 45 b). Les valeurs sont très sensiblement identiques pour les deux types de recuits que nous avons effectués (sept semaines à 400 °C ou un mois à 800 °C) et nous ne présentons qu'une courbe concernant les alliages recuits.

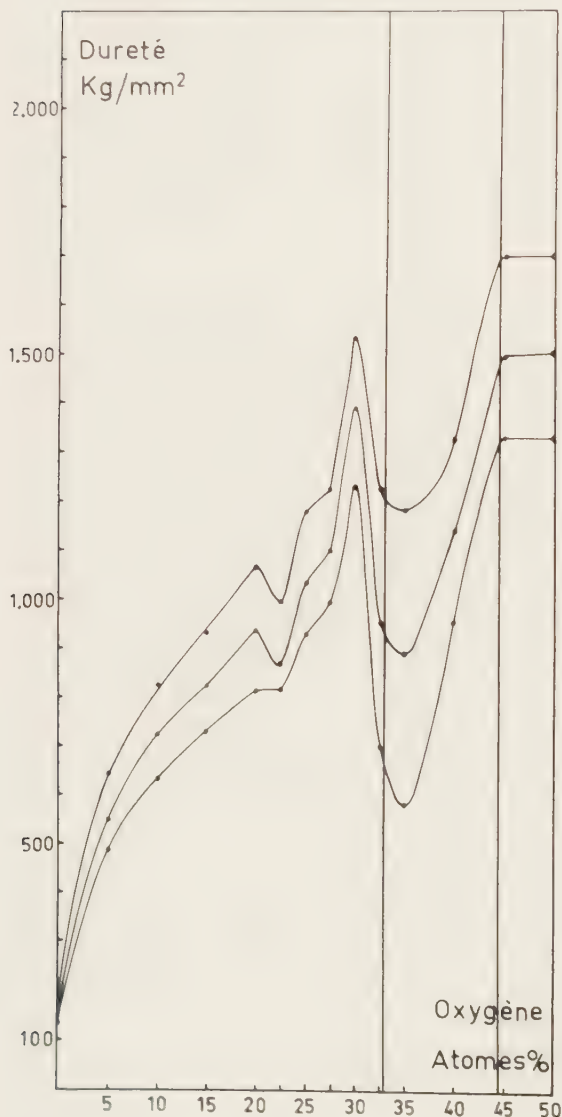


FIG. 44 a

Variation de la microdureté des alliages titane-oxygène en fonction de leur teneur globale en oxygène : alliages bruts de solidification.

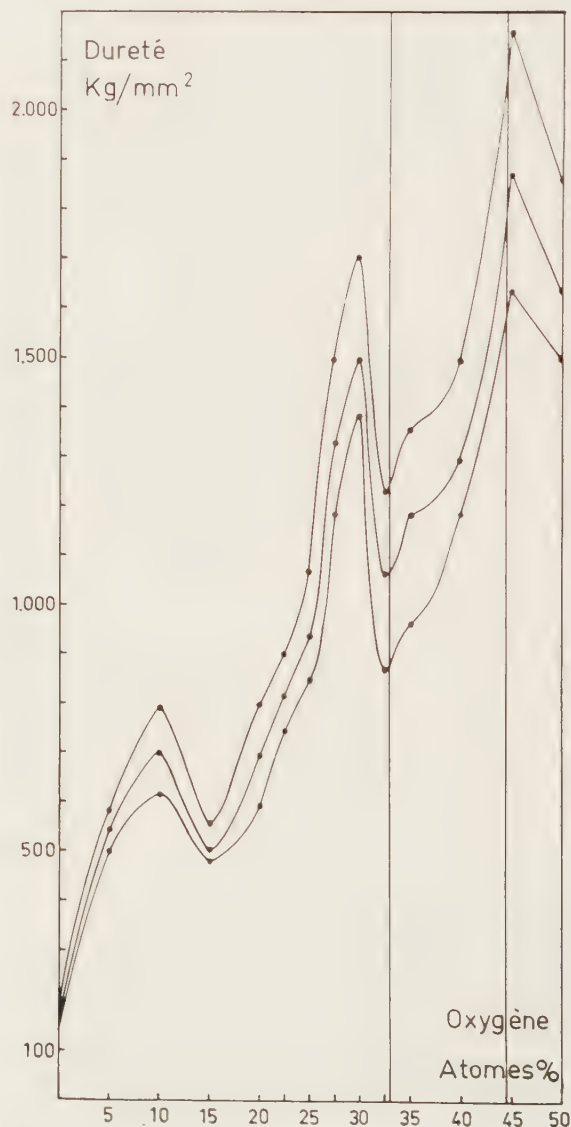


FIG. 44 b

Variation de la microdureté des alliages titane-oxygène en fonction de leur teneur globale en oxygène : alliages recuits.

Sur ces figures, la limite entre le domaine monophasé et le domaine biphasé est schématisée par la droite verticale. Dans le domaine biphasé ont été déterminées non seulement la dureté de la phase zirconium (courbe en trait plein) mais également celle de la phase zircone (courbe en pointillés).

4) Discussion

L'examen des courbes donnant la variation de la dureté en fonction de la teneur en oxygène, respectivement des alliages titane-oxygène (fig. 44) et zirconium-oxygène (fig. 45) appelle plusieurs remarques.

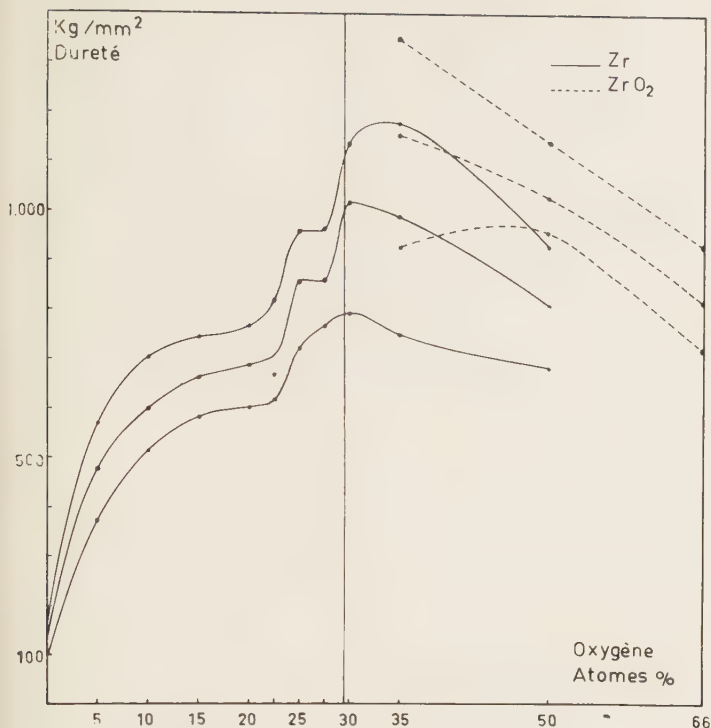


FIG. 45 a

Variation de la microdureté des alliages zirconium-oxygène en fonction de leur teneur globale en oxygène : alliages bruts de solidification.

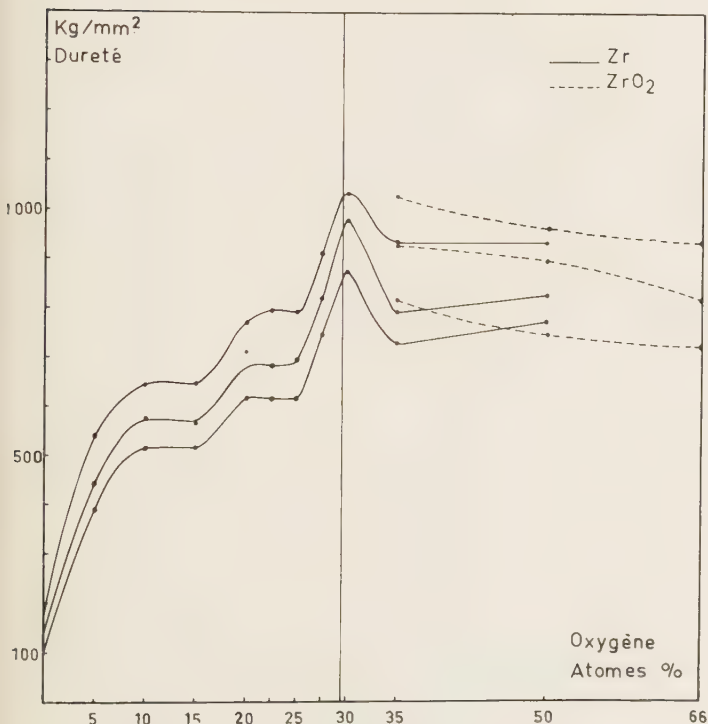


FIG. 45 b

Variation de la microdureté des alliages zirconium-oxygène en fonction de leur teneur globale en oxygène : alliages recuits.

a) Importance de l'augmentation de dureté.

L'oxygène dissous augmente considérablement la dureté du titane et du zirconium, puisque l'on passe de duretés de l'ordre de 100 kg/mm² dans le cas des métaux purs à des duretés de 1 000 kg/mm² pour certains alliages zirconium-oxygène et même 1 500 kg/mm² dans le cas des alliages titane-oxygène.

Ces valeurs de dureté très élevées sont comparables à celles que l'on observe dans les oxydes covalents ou ioniques. Les propriétés mécaniques des solutions solides titane-oxygène et zirconium-oxygène apparaissent donc comme plus proches de celles des oxydes que de celles des métaux.

Cette variation importante de la dureté en fonction de la teneur en oxygène a été utilisée pour vérifier l'homogénéité des alliages élaborés. Les mesures de microdureté ont été effectuées sur un plan du lingotin perpendiculaire au plan de refroidissement. Les pointés effectués au sein de chaque grain individuel sont séparés par des traits verticaux et les grains sont placés dans l'ordre où nous les avons rencontrés en traversant l'échantillon (fig. 43). Si l'on observe une variation de la dureté en fonction de l'orientation cristalline, on n'observe pas de variation systématique de la dureté en fonction de l'abscisse du grain examiné : les échantillons apparaissent donc comme bien homogènes^{27, 28}.

b) Variation non linéaire de la dureté^{23, 26, 27, 28}.

La dureté des solutions solides titane-oxygène et zirconium-oxygène ne varie pas linéairement avec la concentration en oxygène, mais présente au contraire des irrégularités. Cette observation est confirmée par les études de dureté entreprises par Bumps² et Koronilov^{18, 46}.

Cette remarque simple est cependant très importante. En effet, dans l'interprétation de la variation de la microdureté dans la zone de diffusion de l'oxygène au sein du métal α pour des échantillons de zirconium oxydé, les auteurs supposent habituellement l'existence d'une corrélation linéaire entre la dureté et la concentration en oxygène. Une telle hypothèse ne peut donc conduire qu'à des conclusions erronées^{47, 48, 49}.

Nous avons repris cette étude de la variation de la microdureté dans la zone de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α en adoptant la

corrélation complexe entre la dureté et la teneur en oxygène donnée par la figure 45^{27, 50}. Les résultats obtenus seront exposés dans le chapitre IV.

c) Inhibition de la ductilité du titane et du zirconium par l'oxygène dissous^{23, 26, 27, 28}.

La dureté croît très rapidement en fonction de la concentration en oxygène pour les alliages dilués. Dans le domaine de concentrations inférieures à 5 atomes %, que nous n'avons pas abordé, l'oxygène dissous abaisse très rapidement la ductilité du zirconium⁵¹ et du titane.

Cette observation confirme que l'oxygène en insertion inhibe totalement les modes de déformation plastique du titane et du zirconium dès les teneurs de 10 atomes %, ainsi que nous avons pu le voir au cours de l'étude de la fragilité des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène.

d) Influence des surstructures sur la dureté^{23, 26, 27, 28}.

La variation de la dureté des solutions solides présente des minimums relatifs plus ou moins bien marqués selon le traitement thermique subi par l'alliage. Ces minimums s'observent pour les compositions de 15, 25 et 32,5 atomes % correspondant aux formules Ti_6O , Ti_3O et Ti_2O en ce qui concerne les alliages titane-oxygène; ainsi que pour les compositions de 15 et 25 atomes % correspondant aux formules Zr_6O et Zr_3O en ce qui concerne les alliages zirconium-oxygène.

Ces observations nous conduisent à interpréter les anomalies de dureté de ces solutions solides comme résultant des surstructures Ti_3O , Ti_3O et Ti_2O pour les alliages titane-oxygène, ainsi que des surstructures Zr_6O et Zr_3O pour les alliages zirconium-oxygène.

La formation de ces surstructures entraîne une diminution de dureté des solutions solides pour les compositions d'alliages correspondantes. Cette diminution de dureté serait due à un clivage favorisé par l'apparition de l'ordre, ce qui se conçoit bien étant donné que l'ordre correspond à un abaissement de la symétrie des alliages et donc à une augmentation de leur anisotropie cristalline.

Nous noterons que ces diverses surstructures ont été identifiées par diffraction X (voir chap. I) à l'exception de la surstructure Zr_6O . Cette étude permet donc de déceler l'existence de cette surstructure Zr_6O .

Ces observations sont en accord avec celle de Kornilov^{18, 46}. Toutefois, cet auteur n'observe pas de variation de dureté pour les alliages titane-oxygène à 32,5 atomes % et ne conclut donc pas à l'existence de la surstructure Ti_2O . Bumps² au contraire mentionne une chute de dureté importante pour les alliages titane-oxygène de cette composition, ce qui confirme nos déterminations.

e) Evolution de la dureté au cours du recuit^{23, 26, 27, 28}.

L'examen de l'évolution des courbes de dureté lors du recuit conduit aux conclusions suivantes :

— dans le cas des alliages titane-oxygène, le minimum de dureté situé à 32,5 atomes % est visible quel que soit le traitement thermique effectué : la surstructure Ti_2O est donc stable à toutes températures, conformément aux observations faites par diffraction X (voir chap. I) ;

— le minimum de dureté situé à 15 atomes % n'apparaît que sur les alliages recuits, aussi bien pour les alliages titane-oxygène que pour les alliages zirconium-oxygène. Les surstructures Ti_6O et Zr_6O ne seraient donc stables qu'aux basses températures, comme l'indique Kornilov^{18, 46} ;

— en ce qui concerne les surstructures Ti_3O et Zr_3O de telles observations sont moins claires. Ces surstructures ne sont visibles par diffraction X qu'après recuit, alors que le minimum de dureté situé à 25 atomes % apparaît sur les courbes de dureté quel que soit le traitement thermique subi par l'alliage, aussi bien pour les alliages titane-oxygène que pour les alliages zirconium-oxygène. Ceci peut s'interpréter en admettant une variation du paramètre d'ordre en fonction de la température de recuit. Cette variation du paramètre d'ordre influencerait fortement sur l'intensité des raies de surstructures, mais n'affecterait que peu les propriétés mécaniques. Ces surstructures Ti_3O et Zr_3O seraient donc stables jusqu'à la température de fusion comme le prétend Kornilov^{18, 46}. Elles ne seraient cependant décelables par diffraction X qu'après recuit à 400 °C, ainsi que nous l'observons et que l'indique Holmberg^{15, 16}.

III. — CONCLUSION

Cette étude montre que l'oxygène dissous inhibe complètement les modes de déformation plastique du titane et du zirconium. Il en résulte que les propriétés mécaniques des solutions solides titane-oxygène et zirconium-oxygène sont bien plus semblables à celles des composés ioniques ou covalents que de celles des métaux. Ceci provient très vraisemblablement d'une ionisation partielle de la liaison métal-oxygène dans ces solutions solides.

Ces solutions solides ne sont pas régulières. Les anomalies de la variation de la microdureté des alliages titane-oxygène et zirconium-oxygène en fonction de leur teneur en oxygène montrent au contraire que ces solutions solides sont caractérisées par l'existence de surstructures.

Ces anomalies permettent notamment de déceler l'existence de la surstructure Zr_6O qui n'avait pas pu être identifiée par diffraction X.

CHAPITRE IV

Etude des solutions solides zirconium alpha-oxygène formées au cours de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène à travers ces solutions solides

L'oxydation du zirconium conduit non seulement à l'édification d'une couche superficielle de zircone, mais également à une dissolution importante d'oxygène dans le métal sous-jacent. Ainsi se forme directement sous la couche d'oxyde une zone α constituée par les solutions solides zirconium α -oxygène stabilisées par la dissolution de l'oxygène.

La diffusion de l'oxygène à travers cette zone α intervient pour une part importante dans le processus global de l'oxydation du zirconium. Cependant, en l'absence d'une connaissance précise des propriétés physico-chimiques des solutions solides zirconium α -oxygène, les auteurs ne pouvaient donner du mécanisme de cette diffusion qu'une interprétation partielle, voire même parfois totalement erronée.

C'est pourquoi nous avons voulu reprendre l'examen de cette zone α à la lumière des résultats obtenus au cours de l'étude des solutions solides zirconium α -oxygène homogènes. Ce chapitre sera consacré à l'exposition de ce travail.

I. — RAPPEL

SUR LE PHÉNOMÈNE D'OXYDATION DU ZIRCONIUM

Conformément au diagramme d'équilibre zirconium-oxygène ^{5, 6} les phases que l'on rencontre sur la coupe d'une éprouvette de zirconium oxydé sont successivement :

- a) Une couche superficielle de zircone;
- b) Une zone stabilisée α ;

c) Eventuellement une zone β dans le cas d'oxydations effectuées au-dessus de 862 °C (température de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du zirconium);

d) Le métal pur au cœur de l'échantillon

Le processus global de l'oxydation du zirconium comporte la diffusion de l'oxygène à travers ces différentes phases. Une étude approfondie de ces phénomènes a été présentée par Debuigne en 1966 ⁵². Nous en rappellerons très brièvement quelques points relatifs à la zone α , la seule qui nous intéressera ici.

La diffusion de l'oxygène dans la zone α est analysée^{53, 54, 55} selon un modèle qui suppose :

a) Que l'oxygène est la seule espèce diffusante;

b) Que la diffusion de l'oxygène est normale sur toute l'étendue de la zone α .

Le traitement mathématique de ce modèle^{53, 54, 55} conduit à exprimer de façon qualitative le gradient de concentration de l'oxygène dans la zone α comme une fonction erf de la profondeur de pénétration de l'oxygène. En utilisant les notations de Debuigne, on écrit :

$$C_2(x) = C_2(X_2) \frac{1 - \operatorname{erf}(x/2 \sqrt{D_2 t})}{1 - \operatorname{erf}(X_2/2 \sqrt{D_2 t})}$$

où l'on a :

- x : abscisse du point considéré par rapport à la position initiale de la surface de l'éprouvette;
- $C_2(x)$: concentration en oxygène à l'abscisse x ;
- X_2 : abscisse de l'interface métal-oxyde;
- $C_2(X_2)$: concentration à l'interface métal-oxyde (soit 0,43 g/cm³ ou 29 atomes %);
- D_2 : coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α ;
- t : durée de l'oxydation.

La détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α ^{53, 54, 55, 56} permet alors de tracer les courbes concentration-pénétration quantitatives pour les diverses températures d'oxydation.

C'est ainsi qu'ont été calculées^{27, 50} les courbes concentration-pénétration dans la zone α de diffusion de l'oxygène pour du zirconium oxydé 160 heures à 850 °C (fig. 47), ainsi que 3 heures à 1 100 °C (fig. 49). L'utilisation d'abscisses exprimées en quantités réduites $x/\sqrt{t}$ permet de tracer ces courbes indépendamment du temps « t » d'oxydation.

II. — ÉTUDE STRUCTURALE DES SOLUTIONS SOLIDES ZIRCONIUM α -OXYGÈNE DE LA ZONE α

1) Considérations générales

Dans les chapitres précédents nous avons montré que l'élaboration d'alliages zirconium-oxygène par fusion de mélanges de métal et d'oxyde conduit à des solutions solides α qui ne sont pas régulières, mais au contraire caractérisées par l'existence de surstructures.

Or, le modèle proposé pour étudier l'oxydation du zirconium suppose une diffusion



FIG. 46

× 600

Coupe d'une plaquette de zirconium oxydé 5 heures à 1.150 °C.
On note la précipitation épitactique de la surstructure Zr_3O_{1+x}
dans la solution solide directement sous-jacente à l'oxyde.

normale de l'oxygène sur toute l'étendue de la zone α . Il est naturel de penser que l'existence de surstructures entraîne des variations du coefficient de diffusion de l'oxygène dans les couches ordonnées de la zone α . Le modèle proposé serait donc mis en défaut.

C'est pourquoi nous avons cherché à préciser si les solutions solides α obtenues par diffusion de l'oxygène dans le zirconium sont également ordonnées.

2) Etude par diffraction X ^{27, 50}

Des prélèvements par abrasion des couches de la zone α d'un échantillon de zirconium oxydé ont été effectués parallèlement à l'interface métal-oxyde.

Les diagrammes de diffraction X des poudres ainsi obtenues ont été réalisés selon la méthode exposée au chapitre I.

On note sur ces diagrammes de poudre la présence de raies de surstructures $(10\bar{1}1)$, $(20\bar{2}1)$, $(21\bar{3}1)$ de la surstructure Zr_3O_{1+x} , mettant donc en évidence l'existence de cet ordre dans la zone α .

3) Etude par microscopie optique

Des plaquettes de zirconium ont été oxydées à différentes températures. Les coupes de ces échantillons, soigneusement polies jusqu'à l'alumine de 24 heures sur polisseuse rotative, ont été examinées au microscope optique.

La solution solide sous-jacente à l'oxyde (fig. 46) présente des aspects micrographiques absolument identiques à ceux que nous avons observés (fig. 11, 12, 13) sur les alliages homogènes dans lesquels précipite la phase ordonnée Zr_3O_{1+x} .

De plus, on note que ces aspects ne sont visibles que dans la solution solide directement sous-jacente à l'oxyde, c'est-à-dire dans la couche de la zone α dont la concentration en oxygène est proche de 29 atomes %. C'est effectivement dans ce domaine de concentration des alliages homogènes que l'on observe l'ordre Zr_3O_{1+x} .

4) Conclusion

Ces observations montrent que les solutions solides α obtenues par diffusion de l'oxygène dans le zirconium sont ordonnées selon la sur-

structure Zr_3O_{1+x} dans la couche de la zone α directement sous-jacente à l'oxyde.

La formation de l'ordre Zr_3O_{1+x} par diffusion de l'oxygène dans le zirconium a été confirmée par ailleurs ^{57, 58}.

Par contre, dans les couches plus profondes de la zone α nous n'avons pas réussi à observer les surstructures Zr_3O_1 et Zr_3O_{1-x} . Ceci est normal, puisque ces surstructures ne sont stables qu'aux basses températures et ne peuvent donc pas se former aux températures auxquelles ont été effectuées les oxydations.

III. — ÉTUDE DU GRADIENT DE CONCENTRATION DE L'OXYGÈNE DANS LA ZONE α ^{27, 50}

1) Considérations générales

L'existence de l'ordre Zr_3O_{1+x} dans la zone α peut constituer un argument important en faveur d'une variation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans cette zone. Le modèle supposant une diffusion normale de l'oxygène sur toute l'étendue de la zone α ne serait donc pas valable.

Toutefois, seul l'établissement du profil de concentration dans la zone α , et sa comparaison avec la courbe erf calculée d'après le modèle de diffusion normale, permettrait de lever toute ambiguïté à ce sujet.

Or, la microdureté des solutions solides zirconium α -oxygène varie considérablement avec leur teneur en oxygène. La pénétration de l'oxygène dans la zone α peut donc être suivie en établissant le profil de microdureté dans cette zone. Cette méthode a été utilisée par de nombreux auteurs. Nous avons voulu la reprendre en nous aidant des résultats obtenus au cours de l'étude de la microdureté des alliages homogènes zirconium-oxygène (voir chap. III).

2) Réalisation expérimentale du profil de microdureté de la zone α

a) Méthode expérimentale.

Des échantillons de zirconium ont été oxydés en phase α (160 heures à 850 °C), ainsi qu'en phase β (3 heures à 1100 °C). Les courbes dureté-pénétration de la zone α ont été établies sur des coupes de ces échantillons.

Les coupes de ces échantillons ont été polies jusqu'à l'alumine de 24 heures sur polisseuse vibrante. Cette technique permet d'obtenir des coupes à surface parfaitement plane malgré les duretés très différentes des diverses zones de l'échantillon. L'obtention de coupes bien planes est essentielle si l'on veut s'affranchir des erreurs systématiques dans les mesures de microdureté dues aux irrégularités de surface⁴⁴.

Les pointés de microdureté ont été effectués avec un microduromètre Reichert équipé d'un diamant Vickers et sous des charges de 50 g. Ceci afin de nous trouver dans les mêmes conditions expérimentales que celles que nous avons utilisées pour établir la variation de la microdureté des alliages zirconium-oxygène homogènes en fonction de leur teneur en oxygène et de pouvoir comparer les résultats obtenus dans les meilleures conditions (voir chap. III).

Enfin, les pointés de microdureté ont toujours été effectués au sein d'un même grain afin de s'affranchir des effets d'anisotropie qui sont importants (voir chap. III).

C'est ainsi qu'ont été établies les courbes dureté-pénétration dans la zone α que nous présentons sur les figures 47 et 49.

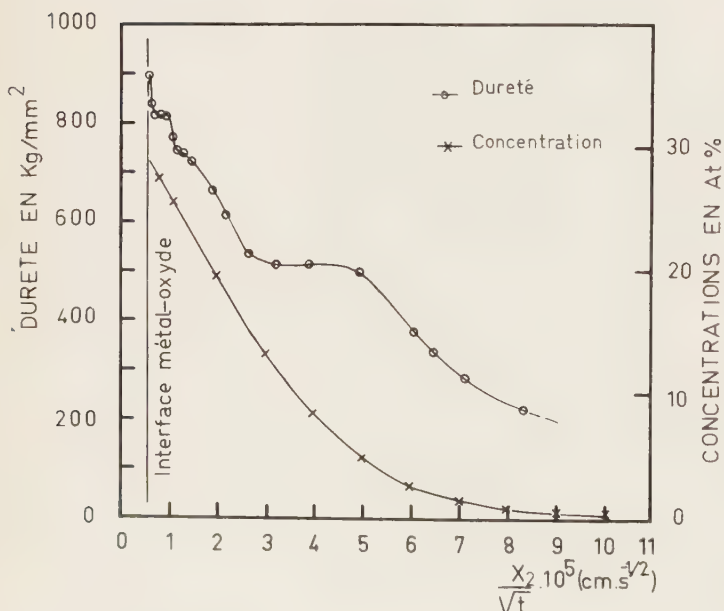


FIG. 47

Diffusion de l'oxygène dans le zirconium (oxydation de 160 heures à 850 °C). Courbe expérimentale microdureté-pénétration et courbe calculée concentration-pénétration.

b) Observations.

L'examen des figures 47 et 49 montre que la décroissance de la dureté en fonction de l'abscisse « x » comptée à partir de la position initiale de la surface du métal n'est pas régulière mais s'effectue au contraire par paliers. On distingue :

— à proximité de l'interface métal-oxyde, un palier d'une valeur de 800 kg/mm²;

- dans les couches plus profondes, un palier assez important, d'une valeur de l'ordre de 500 kg/mm².

Cette décroissance irrégulière de la dureté dans la zone α a été observée par de nombreux auteurs^{47, 48, 49, 50}. Certains d'entre eux^{47, 48, 49} ont notamment remarqué, bien que parfois de façon moins nette, l'existence du palier de dureté situé à 500 kg/mm².

3) Interprétation du profil de microdureté de la zone α

a) Discussion des interprétations antérieures.

Certains auteurs^{47, 60} ont extrapolé sur toute l'étendue de la solution solide zirconium α -oxygène (soit jusqu'à 29 atomes %) la relation linéaire entre la dureté et la concentration en oxygène observée par Tréco⁵¹ pour les alliages de teneurs inférieures à 2,5 atomes %.

Sur la base de cette extrapolation linéaire, les paliers de dureté s'interprètent comme autant de paliers de concentration dans les couches correspondantes de la zone α . C'est ainsi que le palier de dureté de 500 kg/mm² a été interprété comme résultant d'un palier de concentration provenant de la formation de l'ordre Zr_3O_{1+x} dans la zone α ^{47, 48, 49}. Ces auteurs concluaient donc à la non-validité du modèle supposant une diffusion normale de l'oxygène dans la zone α .

Or, nous avons vu (voir chap. III) que la corrélation entre la dureté et la concentration en oxygène sur toute l'étendue de la solution solide zirconium α -oxygène n'était pas linéaire, mais au contraire irrégulière. Les conclusions obtenues en supposant une corrélation linéaire^{47, 48, 49} ne pouvaient donc qu'être erronées.

C'est pourquoi nous avons repris l'interprétation de ces profils de microdureté de la zone α en adoptant la corrélation complexe entre la dureté et la concentration que nous avons établie (fig. 45).

b) Interprétation de l'essai à 850 °C.

Sur la figure 47 sont représentées, d'une part, la courbe théorique concentration-pénétration calculée en supposant une diffusion normale de l'oxygène et, d'autre part, la courbe dureté-pénétration établie dans la zone α pour un échantillon de zirconium oxydé en phase α (160 heures à 850 °C).

L'ensemble de ces deux courbes permet de déduire une courbe dureté-concentration qui est représentée en trait plein sur la figure 48. Ce mode de représentation permet une comparaison directe avec les courbes de la figure 45 obtenues au cours de l'étude de la microdureté des solutions solides zirconium-oxygène homogènes.

Sur la figure 48, nous avons également représenté en pointillés les courbes de la figure 45. La comparaison montre que l'on obtient un bon raccord si l'on combine les valeurs de dureté valables pour les alliages zirconium-oxygène homogènes recuits à 400 °C pour les

concentrations comprises entre 0 et 20 atomes % environ et ceux valables pour les alliages bruts de solidification pour les concentrations supérieures à 20 atomes %.

La courbe en pointillés de la figure 48 est donc une courbe composite. Cela se justifie en considérant que les couches de la zone α proches de l'interface métal-oxyde sont soumises à des contraintes de la part du film d'oxyde⁵² et sont donc dans un état structural plus proche de celui des alliages homogènes bruts de solidification que de celui des alliages recuits. Ceci est confirmé par le fait que l'on observe micrographiquement dans ces couches de la zone α des fissures qui partent de l'interface métal-oxyde et s'arrêtent dans la couche correspondant au palier de dureté de 500 kg/mm². Par contre, à plus grande distance de l'interface, ces contraintes ont pu s'éliminer durant le temps de l'oxydation et l'état structural de ces régions est donc comparable à celui des alliages recuits.

On observe une excellente concordance des deux courbes tracées sur la figure 48 : courbe en pointillés résultant des études de dureté effectuées sur les alliages zirconium-oxygène homogènes et courbe en trait plein déduite du profil de dureté établi dans la zone α du zirconium obtenue en admettant une diffusion normale de l'oxygène dans cette zone.

Cette comparaison permet donc de tirer les conclusions suivantes :

a) Le modèle d'oxydation du zirconium supposant une diffusion normale de l'oxygène sur toute l'étendue de la zone α est pleinement justifié, aux erreurs près des mesures de microdureté;

b) Les paliers de dureté observés à 800 kg/mm² et 500 kg/mm² dans le profil de microdureté établi dans la zone α ne peuvent pas être conçus comme des paliers de concentration. Ils ne sont que le reflet des paliers de dureté observés dans la variation de la microdureté des alliages zirconium-oxygène homogènes en fonction de leur teneur en oxygène;

c) Les paliers de dureté observés dans la variation de la microdureté des alliages zirconium oxygène homogènes en fonction de leur teneur en oxygène ont été interprétés comme résultant de la formation de surstructures. Le fait que l'on observe ces mêmes paliers de dureté dans la zone α du zirconium oxydé montre que ces mêmes surstructures se forment par diffusion de l'oxygène dans le zirconium. Ces surstructures n'ont cependant pas

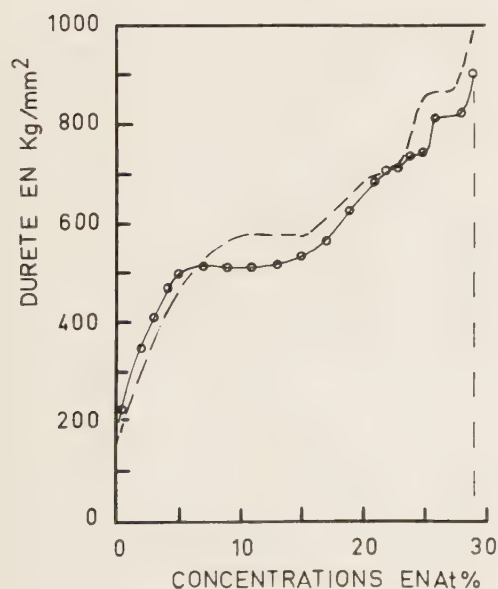


FIG. 48

Relation entre la dureté et la concentration dans les zones de diffusion de l'oxygène. La courbe en traits pleins est déduite de la figure 47. La courbe en pointillés résulte de la figure 45.

d'influence sur le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α

Une étude entreprise à l'aide d'une micro-sonde²² confirme l'ensemble de ces résultats

c) Interprétation de l'essai à 1 100 °C.

Sur la figure 49 sont reportées trois courbes concernant un échantillon de Zr oxydé en phase β (3 heures à 1 100 °C) :

— la courbe théorique concentration-pénétration calculée en supposant une diffusion normale de l'oxygène dans la zone α ;

— en traits pleins, la courbe expérimentale dureté-pénétration établie dans la zone α ;

Ceci conduit donc aux mêmes conclusions et confirme celles que nous avons tirées de l'interprétation de l'essai à 850 °C.

IV. — CONCLUSION

Les solutions solides zirconium α -oxygène qui se forment au cours de l'oxydation du zirconium apparaissent, de même que les solutions solides α homogènes obtenues par fusion, comme n'étant pas régulières, mais au contraire caractérisées par l'existence de surstructures.

Cependant, compte tenu de la précision des déterminations expérimentales de dureté, il

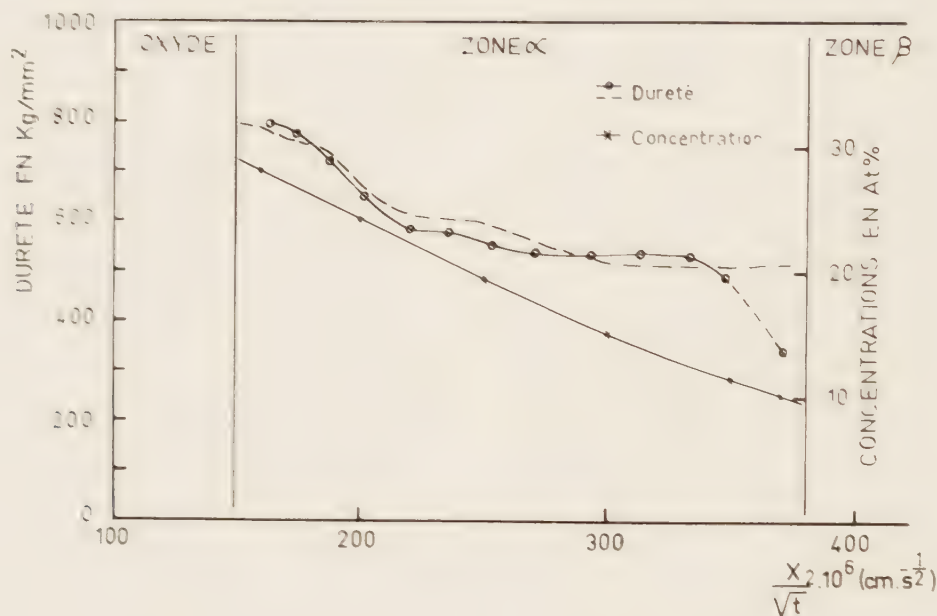


FIG. 49

Diffusion de l'oxygène dans le zirconium (oxydation de 3 heures à 1 150 °C).
Courbes dureté-pénétration et concentration-pénétration.

— en pointillés, la courbe dureté-pénétration déduite de la courbe concentration-pénétration en utilisant la courbe dureté-concentration obtenue sur les alliages homogènes en suivant le même mode opératoire que dans l'essai à 850 °C.

On constate ici aussi un bon accord entre les courbes théorique (en traits pointillés) et expérimentale (en trait plein) de dureté-pénétration.

n'est pas possible de mettre en évidence une dépendance éventuelle du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α vis-à-vis de la concentration en cet élément ou une influence de l'arrangement ordonné des atomes d'oxygène sur la diffusion.

Le modèle d'oxydation du zirconium supposant une diffusion normale de l'oxygène sur toute l'étendue de la zone α s'avère donc justifié.

REMARQUE. — Le fait que les phases ordonnées n'entraînent pas de palier de concentration en oxygène dans la zone α fournit des indications sur la nature de la liaison métal-oxygène dans ces surstructures.

Si la liaison métal-oxygène dans les phases ordonnées était rigide, c'est-à-dire partiellement covalente, les atomes d'oxygène en position de surstructure se trouveraient bloqués dans ces sites. Ils gêneraient donc la diffusion de l'oxygène provenant de l'interface métal-oxyde et formeraient ainsi des barrières de diffusion dans la zone α . Or, on n'observe rien de semblable, ce qui tend à démontrer que les atomes d'oxygène en position de surstructure

ne sont pas engagés de façon rigide dans ces sites, mais sont au contraire mobiles.

Cette mobilité des atomes d'oxygène en position de surstructure n'empêche cependant pas la formation de phases ordonnées dans la zone α , notamment de la phase Zr_3O_{1-x} qui a été clairement mise en évidence. La diffusion de l'oxygène dans la zone α s'effectue donc en respectant la condition que nous avons énoncée : deux sites interstitiels octaédriques superposés dans la direction de l'axe c de l'empilement hexagonal compact du zirconium ne peuvent pas être simultanément occupés par des atomes d'oxygène.

La liaison métal-oxygène dans ces surstructures semble donc plutôt partiellement ionisée que covalente.

Conclusions générales

Les diagrammes d'équilibre titane-oxygène et zirconium-oxygène sont caractérisés par des solutions solides interstitielles primaires de l'oxygène dans le métal, qui sont les plus étendues que l'on connaisse puisque l'oxygène est dissous jusqu'à des teneurs de 33 atomes % et 29 atomes % en ce qui concerne respectivement le titane et le zirconium.

Nous avons étudié des alliages homogènes titane-oxygène et zirconium-oxygène de concentration allant jusqu'à 50 atomes % d'oxygène, obtenus par fusion de mélanges de métal et d'oxyde et ayant subi différents traitements thermiques. Dans le cas du zirconium, nous avons également étudié les solutions solides zirconium-oxygène qui se forment au cours de l'oxydation du zirconium par dissolution de l'oxygène dans la zone α sous-jacente à l'oxyde.

Cette étude nous a permis d'analyser le comportement d'un interstitiel dans un large domaine de concentration et son influence sur les propriétés du métal. Les principales conclusions de ce travail sont les suivantes :

I. — Les solutions solides titane α -oxygène et zirconium α -oxygène ne sont pas régulières, mais caractérisées au contraire par des anomalies qui sont en relation avec l'existence de surstructures qui se formulent respectivement

Ti_2O_{1-x} , Ti_2O , Ti_3O , Ti_6O et Zr_3O_{1-x} , Zr_3O_2 , Zr_3O_{1-x} , Zr_6O .

L'existence de ces surstructures dépend du traitement thermique subi par les solutions solides. La plupart d'entre elles ne sont stables qu'aux basses températures et ne se forment que dans les alliages ayant subi des recuits de longue durée à basse température. Seules les surstructures Ti_2O , Ti_2O_{1-x} et Zr_3O_{1-x} sont stables aux hautes températures.

Ces surstructures se manifestent :

— par la présence de raies de surstructure dans les diagrammes de diffraction X des alliages ordonnés, à l'exception de la surstructure Zr_6O qui n'a pas pu être décelée par cette méthode;

— en ce qui concerne les surstructures Ti_2O_{1-x} et Zr_3O_{1-x} , par la précipitation épitactique que l'on observe au microscope optique des phases ordonnées dans les solutions solides désordonnées. Ceci met en évidence notamment que les transformations ordre-désordre dans ces solutions solides sont du premier ordre;

— dans les irrégularités de la variation de la microdureté des alliages titane-oxygène et

zirconium-oxygène en fonction de leur teneur en oxygène, par des minimums de dureté correspondant aux alliages ordonnés Ti_2O , Ti_3O , Ti_6O , ainsi que Zr_3O et Zr_6O .

II. — Les solutions solides zirconium α -oxygène qui se forment au cours de l'oxydation du zirconium par dissolution de l'oxygène dans la zone sous-jacente à l'oxyde présentent les mêmes anomalies que les solutions solides homogènes.

Notamment, la phase ordonnée Zr_3O_{1+x} a été observée dans la zone α par microscopie optique, ainsi que par diffraction X, et le profil de microdureté établi dans cette zone présente une décroissance irrégulière. Toutefois, nous avons montré que les irrégularités de la décroissance de la dureté dans la zone α n'étaient que le reflet des anomalies observées dans la variation de la dureté des alliages zirconium-oxygène homogènes en fonction de leur teneur en oxygène et ne pouvaient pas être interprétées comme des paliers de concentration en oxygène qui s'établiraient dans cette zone.

Compte tenu de la précision des déterminations expérimentales de dureté, il n'est donc pas possible de mettre en évidence une dépendance éventuelle du coefficient de diffusion de l'oxygène vis-à-vis de la concentration en cet élément ou une influence de l'arrangement ordonné des atomes d'oxygène sur la diffusion. Le modèle d'oxydation du zirconium supposant une diffusion normale de l'oxygène sur toute l'étendue de la zone α s'avère donc justifié.

III. — Les solutions solides titane α -oxygène et zirconium α -oxygène résultent de la distribution des atomes d'oxygène en insertion dans les sites interstitiels octaédriques de l'empilement hexagonal compact des atomes métalliques. Les solutions solides ordonnées proviennent d'une distribution ordonnée des atomes d'oxygène dans ces sites. Du point de vue structural, on peut également les considérer comme provenant d'une distribution ordonnée de lacunes d'oxygène dans une structure de formule MO (M : Ti, Zr) du type anti-Ni As.

L'interprétation des diagrammes de poudre de ces surstructures nous a conduit à leur description cristallographique. Nous confirmons les descriptions proposées pour les structures Ti_2O , Ti_3O , Zr_3O_{1+x} et décrivons les structures Ti_6O , Zr_3O , Zr_6O_{1-x} .

La comparaison de ces surstructures avec d'autres structures analogues (notamment

celles de la phase ϵ Fe-N) nous a conduit à proposer une loi très générale concernant les solutions solides interstitielles résultant de la distribution d'atomes en insertion dans les sites interstitiels octaédriques d'un empilement compact d'atomes métalliques : la structure de ces solutions solides peut se décrire comme résultant de la distribution dans la maille d'un motif M_6I constitué par un atome interstitiel I situé au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par un atome de métal M. La distribution de ce motif dans la maille, ordonnée ou non, doit être telle qu'en aucun cas deux octaèdres M_6I soient accolés par une face.

Cette loi permet de se rendre compte que la solubilité maximale de l'oxygène dans le titane α qui est de 33 atomes % ne peut pas être dépassée puisqu'elle correspond exactement à l'occupation par l'oxygène de la moitié des sites interstitiels octaédriques. La transformation épitactique :



lorsque la teneur en oxygène augmente s'explique alors par la nécessité pour l'oxygène de trouver de nouveaux sites.

Cette loi conduit également à compléter la description de la structure Zr_3O_{1-x} présentée comme isomorphe de la phase ϵ Fe_3N en tenant compte de la distribution des x atomes d'oxygène excédentaires par rapport à la formule Zr_3O et à la présenter sous la forme Zr_2O_{1-x} isomorphe de la phase ϵ Fe_2N .

Enfin, cette loi permet une approche d'explication de la présence de lacunes et de leur distribution ordonnée dans le réseau des atomes de tantale du nitrure Ta_5N_6 .

IV. — Tout en conservant un caractère nettement métallique, les solutions solides titane α -oxygène et zirconium α -oxygène présentent des propriétés mécaniques qui sont plus proches de celles des composés ioniques que de celles des métaux. La liaison métal-oxygène dans ces solutions solides serait donc partiellement ionisée.

Notamment, les modes de déformation plastique du titane et du zirconium sont totalement inhibés par l'oxygène dissous. Dès les teneurs de 10 atomes % d'oxygène, les solutions solides titane α -oxygène et zirconium α -oxygène ne peuvent se déformer que par des ruptures dont l'analyse nous a montré qu'elles se faisaient dans le domaine de déformation élasti-

que, sans entraîner d'écrouissage, c'est-à-dire de déformation interne du réseau cristallin.

De cette absence de plasticité résulte un accroissement considérable de la dureté avec la teneur en oxygène dans le domaine de concentrations allant de 0 à 5 atomes % d'oxygène. Pour les concentrations supérieures en oxygène, la dureté atteint des valeurs de l'ordre 1 000 kg/mm² pour certains alliages zirconium α -oxygène et même 1 500 kg/mm² dans le cas des alliages titane α -oxygène, valeurs qui sont du même ordre de grandeur que celles que l'on mesure sur les composés ioniques.

Enfin, cette ionisation partielle de la liaison métal-oxygène dans ces solutions solides est confirmée par la description de la structure Zr_3O_{1-x} . En effet, dans cette structure, chaque

atome de zirconium possède comme plus proches voisins deux atomes d'oxygène et nous avons montré que l'atome de zirconium se rapproche de ces atomes d'oxygène, conformément à des considérations de polarisation des atomes de zirconium et d'oxygène.

Toutefois, l'ionisation partielle de la liaison métal-oxygène dans ces solutions solides n'entraîne pas que les atomes d'oxygène en position de surstructures soient engagés de façon rigide dans ces sites. En effet, si cela était le cas, les phases ordonnées joueraient le rôle de barrières de diffusion dans la zone α qui se forme au cours de l'oxydation du zirconium, et conduiraient donc à l'établissement de paliers de concentration dans cette zone. Or, nous avons montré que l'on n'observe rien de semblable.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. EHRLICH. — *Zeitschrift für Electrochemie*, vol. 45 (1939), p. 362.
2. E. S. BUMPS, H. D. KESSLER et M. HANSEN. — *Trans. Am. Soc. Metals*, 45 (8) 1008-28 (1953).
3. P. G. WAHLBECK et P. W. GILLES. — *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 49, n° 4 (1966), p. 180.
4. McQUILLAN et McQUILLAN. — « Titanium », Londres, Butterworths Scientific Publications (1956).
5. R. F. DOMAGALA et D. J. MCPHERSON. — *J. Metals*, 6 (1954), 238.
6. E. GEBHARDT, H. D. SEGHEZZI et W. DURRSCHNABEL. — *J. Nucl. Nat.*, 4 (1961), 255.
7. R. RUH et H. J. GARRETT. — *J. Am. Ceram. soc.*, vol. 50, n° 5 (1967), p. 257.
8. S. ANDERSON, B. COLLEN, U. KUYLENSTIERNA et A. MAGNELI. — *Acta Chem. Scand.*, 11, 1641 (1957).
9. PASCAL. — « Nouveau traité de chimie minérale », t. IX, p. 460 (1963).
10. R. COLLONGUES. — *L'industrie nationale*, juillet-septembre 1960, p. 73.
11. J.-C. GILLES. — Thèse, Paris (1965).
12. G. GOSSE. — Thèse, Paris (1968), parue dans *Rev. Inst. Htes Tempér. et Réfract.*, 5 (1968), p. 299.
13. R. COLLONGUES et F. LEPRINCE-RINGUET. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 522 (1962).
14. F. GALTIER, F. LEPRINCE-RINGUET, J. REBOUX, R. COLLONGUES et G. CHAUDRON. — *Compt. rend.*, 255, 2539 (1962).
15. B. HOLMBERG et T. DAGERHAMN. — *Acta Chem. Scand.*, 15 (1961), p. 919.
16. B. HOLMBERG. — *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962), p. 1245.
17. R. COLLONGUES. — Séminaire de Chimie des Solides P.U.F.; C.E.N.S. (1961-1962), p. 5.
18. I. I. KORNILOV et V. V. GLAZOVA. — *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 150, n° 2 (1963), p. 313.

19. H. T. CLARK. — *Trans. AIME*, 194 (1952), 981.
20. P. G. HUMBLING. — *Acta Cryst.*, 6 (1953), 98.
21. International Tables for X-Ray Crystallography. The Kynoch Press, vol. 1 (1952).
22. A. L. PATTERSON et J. S. KASPER. — International Tables for X-Ray Crystallography. The Kynoch Press, vol. II (1959), p. 342.
23. A. DUBERTRET et P. LEHR. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 263 (1966), p. 591.
24. S. YAMAGUCHI, M. KOIWA et M. HIRABAYASHI. — *J. Phys. Soc. Japan*, 21 (1966), 2096.
25. M. HIRABAYASHI, M. KOIWA et S. YAMAGUCHI. Symposium on the mechanism of phase transformations in crystalline solids. Manchester, juillet 1968.
26. A. DUBERTRET et P. LEHR. — *C. R. Acad. Sc.* Paris, 262 (1966), p. 1147.
27. A. DUBERTRET, J. DEBUIGNE et P. LEHR. — *Mém. Scient. Rev. Mét.*, n° 10 (1967), 895.
28. A. DUBERTRET et P. LEHR. — Symposium Tchernoff sur la Métallurgie. Moscou, U.R.S.S., 14-18 mai 1968.
29. K. JACK. — *Acta Cryst.*, 3 (1950), 393.
30. K. H. JACK. — *Acta Cryst.*, 5 (1952), 404.
31. A. DUBERTRET et P. LEHR. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 267 (1968), p. 820.
32. S. YAMAGUCHI. — *J. Phys. Soc. Japan*, 24 (1968), 855.
33. A. DUBERTRET et P. LEHR. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 268 (1969), p. 501.
34. L. V. AZAROFF. — *J. Appl. Phys.*, 32, n° 9, (1961), p. 1658.
35. P. T. B. SHAFFER. — *Acta Cryst.* (1969), B 25, p. 477.
36. J.-C. GILLES. — *C. R. Acad. Sc.* (1968), 266, p. 546.
37. A. FONTBONNE et J.-C. GILLES. — *Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract.* (1969), 6, p. 181.
38. A. A. GRIFFITH. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 221, 163 (1920).
39. E. PONCELET. — « Verres et Réfractaires », 4 (août 1948), 203; 3 (juin 1949), 149; 5 (octobre 1949), 289; 3 (juin 1950), 158; 2 (avril 1951), 69.
40. J. J. GILMAN. — *Trans. AIME* (juin 1958), p. 310.
41. J. J. GILMAN. — *J. Appl. Phys.*, 27, n° 11 (1956), p. 1262.
42. TIEN-SHIH LIN et M. A. STEINBERG. — *Trans. ASM* (1958), 50, 455.
43. J.-P. LANGERON et P. LEHR. — *Revue de Métallurgie*, 55, n° 10 (1958), p. 901.
44. H. BUCKLE. — « L'essai de microdureté et ses applications. » Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. Note technique 90, Paris (1960).
45. L. D. DYER. — *Trans. ASM* (1965), 58, 620.
46. I. I. KORNILOV, V. V. GLAZOVA et E. KENINA. — *Dokl. Akad. Nauk., SSSR*, 169, n° 2 (1966), 343.
47. G. R. WALLWORK, W. W. SMELTZER et C. J. ROSA. — *Acta Met.*, 12 (1964), 409.
48. G. OSTBERG. — *Acta Met.*, 12 (1964), 947.
49. R. DARRAS, H. LORRIERS et P. BAQUE. — *J. Nucl. Mat.*, 17 (1965), 79.
50. A. DUBERTRET, J. DEBUIGNE et P. LEHR. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 262 (1966), 1571.
51. R. TRECO. — *Trans. ASM*, 45, 872 (1953).
52. J. DEBUIGNE. — Thèse, Paris (1966), parue dans *Métaux, Corrosion, Industrie*, 43 (1967), 89, 186, 235.
53. J. DEBUIGNE et P. LEHR. — Conference on corrosion of reactor materials, p. 105, Salzbourg (1962). Agence Atomique Internationale, Vienne.
54. J. DEBUIGNE et P. LEHR. — *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 12 (1963), 911.
55. J. DEBUIGNE, J.-P. GUERLET et P. LEHR. — 5° Colloque de Métal., Saclay (juin 1965).
56. J. DEBUIGNE et P. LEHR. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 256 (1963), 1113.
57. P. GONDI et G. E. MISSIROLI. — *Nuovo Cimento*, 48 (1967), 223.
58. T. ERICSSON, G. OSTBERG et B. LEHTINEN. — *J. Nucl. Mat.*, 25 (1968), 322.
59. J. P. PEMSLER. — *J. Electrochem. Soc.*, 111, 4, 381 (1964).
60. J. J. KEARNS et J. N. CHIRIGOS. — Contract AT-11-1-GEN-14-WAPD-TM-306 (1962).

Vu et approuvé.

Paris, le 13 mai 1970.

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris :*

Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer.

Le Recteur de l'Académie de Paris :

Robert MALLET.

Extrait de " Métaux, Corrosion, Industrie ", n^{os} 545, janvier 1971, 546, février 1971, et 547, mars 1971
